

アモルファス合金の磁場中結晶化プロセスの解析

Analysis of Crystallization Process of Amorphous Alloy in Magnetic Field

本間 穂高*・井野 博満*

Hotaka HONMA and Hiromitsu INO

1. 緒言

前稿¹⁾において、Nd-Fe-Co-B アモルファス合金にたいしてキュリー温度以下での磁場中結晶化が可能であり、それを行ったところ結晶化におよぼす磁場の効果が認められたこと、および印加磁場はアモルファス相からの晶出核発生方向に影響しそれが結晶粒の配向を決定付けることがわかった。それではその配向はいったいどのようにして得られるのか、またそれはさまざまな実験条件に対してどの程度の効果が期待できるのだろうか。本稿ではそれに対してモデルを立てて磁化曲線の推算を試みた。

2. 磁化曲線の計算モデル

晶出の配向は晶出相の磁気異方性によるものとした訳だが、磁気異方性に直接係わるのは磁場ではなく物質のもつ磁気モーメントである。また磁場に対して直接相互作用するのも磁気モーメントである。つまり物理的なイメージとしては、印加磁場が結晶粒の磁気モーメントを介して間接的に晶出核の磁化容易軸(c軸)を引っ張る形になる。したがって晶出方向に関与する磁気的なエネルギーは、磁気異方性によるものと印加磁場によるものの2つに分ける必要がある。晶出核および磁場に関する方位関係を

- \vec{H} : 印加磁場
- \vec{h} : \vec{H} の方向ベクトル
- \vec{M}_s : 晶出核の磁化
- \vec{m}_s : \vec{M}_s の方向ベクトル
- \vec{c} : c-軸の方向ベクトル

と定義すると、単位体積当たりのエネルギーは、 K_1 を異方性定数として

$$E = K_1 \sin^2(\text{angle between } \vec{m}_s \text{ and } \vec{c}) - \vec{M}_s \cdot \vec{H}$$

$$= K_1 [1 - (\vec{m}_s \cdot \vec{c})^2] - \vec{M}_s \cdot \vec{H}$$

したがってこれに晶出核の体積 V をかければ晶出核のエネルギー E_{ori} が求まる。

$$E_{ori} = VE = VK_1 [1 - (\vec{m}_s \cdot \vec{c})^2] - V \vec{M}_s \cdot \vec{H} \quad (1)$$

これにストーナー、ウォルファースの理論³⁾を適応させて磁化曲線をシュミレートする。彼らの理論によれば

*東京大学生産技術研究所 第4部

単磁区粒子の磁化曲線は次式の解として求められる。

$$1/2\sin 2(\phi - \theta) + b\sin \phi = 0 \quad (2)$$

ただし b : 相対保磁力 ; $\cos \phi$: 相対磁化
 θ : 結晶粒の向き

この式では保磁力が発生する機構を粒子の反磁界に求められている。このとき b の値は

$$b = B_0 / (D_b - D_a) M_s \quad (3)$$

ただし D_a : 楕円型粒子の長軸方向に対する反磁界係数

D_b : 同じく短軸方向に対する反磁界係数

(2)式は、磁気異方性を保磁力の根源とする磁石にもあてはまる。ただしこのときは b の表式は次式のようになる。

$$b = B_0 M_s / 2K_1 \quad (4)$$

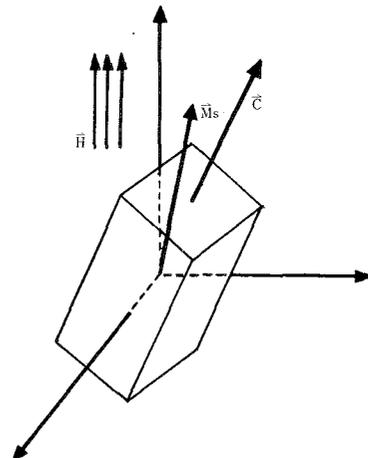


Fig 1 : Correlation between directions of applied magnetic field and a nucleus of crystallization
 \vec{H} : applied magnetic field during annealing
 $\vec{h} = \vec{H}/H$: normalized vector for \vec{H}
 M_s : magnetization of the nucleus per unit volume
 $\vec{m}_s = \vec{M}_s/M_s$: normalized vector for \vec{M}_s
 \vec{c} : unit vector parallel to c-axis of the nucleus

ただし M_s : 飽和磁化

K_1 : 磁気異方性定数

このとき θ は印加磁場と磁化容易軸とのなす角を表す。この θ の値をさまざまにかえて磁化曲線を描くと Fig 2 のようになる。これらの曲線群を関数として $M_0 = M_0(H, \theta)$ で表せば、磁場中焼鈍した合金の磁化曲線は、この M_0 に関して方向についての熱平均をとればよいから、次式であらわされる。

$$M(H) = \int M_0(H, \theta) \exp(-E_{ori}/kT) d\theta / \int \exp(-E_{ori}/kT) d\theta \quad (5)$$

ここで E_{ori} は \vec{m} , \vec{h} , \vec{c} の 3 つの方向ベクトルに依存するので積分は 2 つの立体角について行い、 θ もそれらの関数の形に変換しなければならない。

次に各パラメータを以下のように設定しよう。

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= 12.64 - 0.0158T \quad [\text{MJ}/\text{m}^3] \\ M_s &= M_s^0 \cdot f(T/T_0), I_s^0 = 1.58[\text{T}] \end{aligned} \right\} (6)$$

f は Brillouin 関数で estimate

$$k = 1.381 \times 10^{-23} [\text{J}/\text{K}]$$

晶出核の体積 V は未知数であるので $(0 \text{ \AA})^3 \sim (500 \text{ \AA})^3$ までの値をとるパラメータとして取り扱う。

ここで K_1 は、すでに得られている $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の K_1 の温度変化²⁾を直線近似し、キュリー温度の上昇分だけそのまま平行移動させて見積った((6)の設定については後節で吟味する)。すると、

$$\begin{aligned} -E_{ori}/kT &= (950 - 1.144T) \times 10^{24} \cdot V(\vec{i} \cdot \vec{c}) \\ &+ 899.5H \cdot f(T/T_c) \times 10^{24} \cdot V(\vec{i} \cdot \vec{h}) \end{aligned} \quad (7)$$

となる。

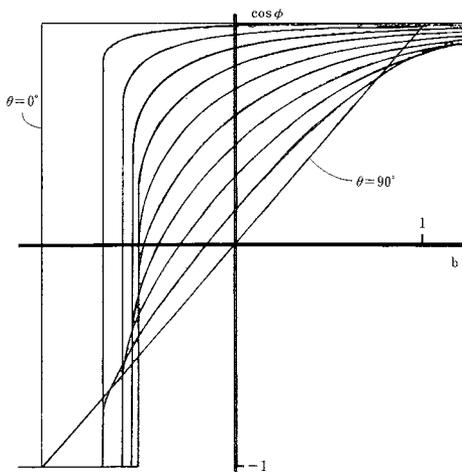


Fig 2 : Demagnetization curves for a single domain particle when the angle θ is changed from 0° to 90° by a step of 9° , the angle θ between magnetic field \vec{H} and the direction of c -axis

3. 計算結果と考察およびコメント

積分の実行には台形公式を用いた。14 kOe の磁場をかけて 510°C で焼鈍する場合について行った計算結果を示すと Fig 3 のようになる。減磁曲線は晶出核体積 V が $(100 \text{ \AA})^3 \sim (300 \text{ \AA})^3$ の間で大きく変化することがわかる。うち、前稿¹⁾において残留磁化が 14% 向上したことに対応させると、 $V = (100 \text{ \AA})^3$ (曲線 b) が実験値に近い結果になっているので、このときの V の値を用いて、0, 14, 70 kOe の磁場で、 510°C で焼鈍する場合について計算を行う。 $V = (100 \text{ \AA})^3 = 10^{-24} \text{ m}^3$ を (7) に代入すると

$$-E_{ori}/kT = 1.2(\vec{i} \cdot \vec{c}) + 2.41(\vec{i} \cdot \vec{h}) \quad (8)$$

となり、結果を図示すると Fig 4-a のようになる。また Fig 4-b に磁気異方性を倍にしたときの計算結果を示す。ここで磁気異方性の大きさは、 $-E_{ori}/kT$ のうち磁気異方性の寄与する項の $(\vec{i} \cdot \vec{s})$ にかかる係数 $-VK_1/kT$ で示した。次に条件をかえて実験した場合に得られるであろう磁化曲線について考察する。印加磁場の強さだけを大きくした場合には磁化曲線にはさほどの変化はみられない。また磁気異方性のみを大きくした場合には、磁化曲線はほとんど変化がない。しかしその両者を大きくした場合はそれぞれ単独に変化させた場合から予想されるよりも大きな変化が得られた。つまり磁場中焼鈍の効果を上げるためには、印加磁場の大きさと磁気異方性の大きさの 2 つを同時に大きくする必要がある、という結果がえられた。これは (2) 式からも推察できることであり、また前節冒頭で述べた物理的イメージとも矛盾するものではない。

ところで、(6) で設定した諸パラメータには検討する

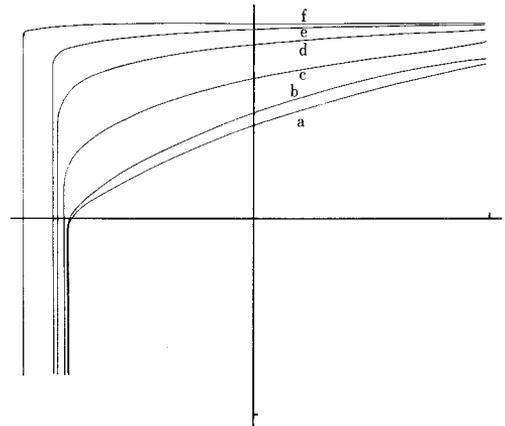


Fig 3 : Simulated demagnetization curves followed by the eqs.(8) and (1)

$$-K_1/kT = 1.2 \times 10^{24} [\text{m}^{-3}] = 1.2 \times 10^{-6} (\text{\AA}^{-3})$$

$$H = 14 \text{ kOe}$$

$$V = \begin{cases} a : (0 \text{ \AA})^3 & c : (150 \text{ \AA})^3 & e : (300 \text{ \AA})^3 \\ b : (100 \text{ \AA})^3 & d : (200 \text{ \AA})^3 & f : (500 \text{ \AA})^3 \end{cases}$$

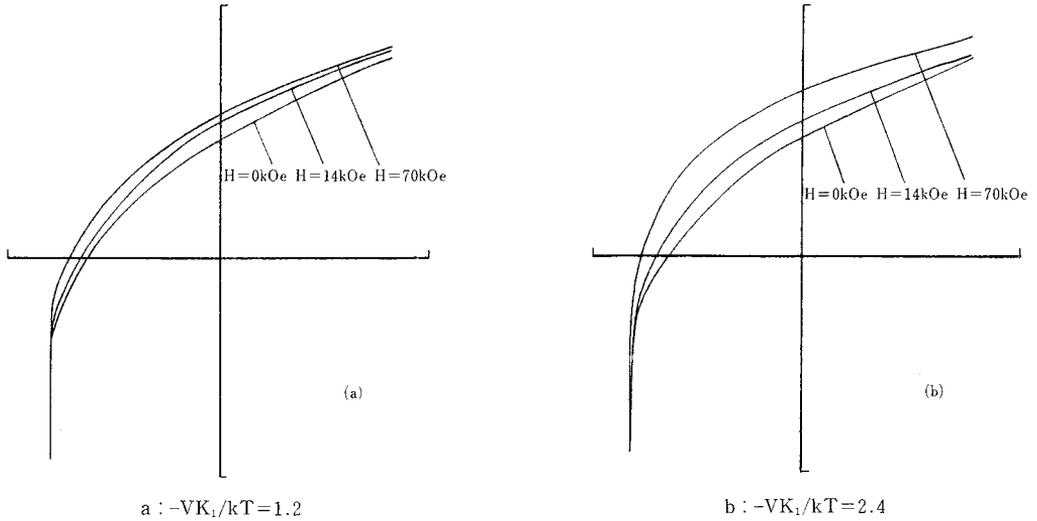


Fig 4 : Simulated demagnetization curves followed by the eq. (8)

余地が非常に大きい。Ms が Brillouin 関数に従うとしたことは信頼性が高いと思われるが、V, K₁の設定には問題が残っている。

K の近似にはまず線形性がキュリー温度近傍で成り立っているのかという問題がある。特に希土類化合物の磁気異方性は特異なふるまいを示すものが多いことはよく知られており、実際 Nd₂Fe₁₄B 化合物も約 150°K 以下で磁化容易軸が変化する²⁾。また、Co 置換によって磁気異方性の大きさが数%減少することも知られているし⁴⁾、キュリー温度の上昇に対する補正もほかにもっとよい方法があるかもしれない。しかしこの近似の悪さがどの程度計算に影響するかを見積ってみると、その結果を大きく変えるほどのものではないしまた考察を否定するほどでもないようである。

次に晶出核の大きさ V についてであるが E_{ori} 全体に体積として 3 乗の寄与をするので計算結果を大きく左右する。これは Fig 3 と Fig 4 を較べてもよく理解できる。ところで、実際晶出核の大きさはどれくらいであろうか。われわれが別途におこなった実験によるとアモルファス Nd_{16.8}Fe₇₅B_{8.5}合金を昇温速度 20°C/min で 610°C で結晶化させた合金の結晶粒の大きさは数 100 Å 程度であるが、これから推測すると晶出核の大きさが 100 Å という計算上の仮定は大きすぎるように思われる。しかし V = (30 Å)³ としたときは減磁曲線の計算結果は角型性をほとんど示さず、V = (70 Å)³ としてようやく角型比が数%向上する程度である。ただ Curie 温度以下で焼鈍する場合、周囲で晶出する結晶粒が磁気モーメントを持つのでその効果も多少加味する必要があるかもしれない(もっ

とも 510°C においては磁気モーメントの大きさは 10 数%程度にまで減少するうえに、結晶粒の大きさや配合度を考慮すれば、この効果はかなり小さいと考えられる)。いずれにせよ、本計算より得られた晶出核の大きさは一般的に考えられるものより大きめであり今後の検討を要する。

さて、磁気異方性を大きくするには、具体的には焼鈍温度をさげる、Nd を他の希土類と置換してみる、等が考えられる。ただし Nd を他の希土類と置換する場合 Ms, T_c の変化が考えられ、T_c が下がると焼鈍温度を上げねばならず、また Ms が下がると結果的に印加磁場を小さくしたのと同じことになるので気をつけなければならない。現在われわれは、Nd を磁気異方性を大きくする元素である Dy で置換することを試みているが、結晶化温度が上昇するためどの程度の成果がえられるかは未知数である。

最後に、本研究を行うにあたって、大阪大学理学部の白鳥紀一先生には磁性全般にわたって多くのご教示をいただいた。日立金属磁材研の徳永雅亮氏にもディスカッションに加わっていただいた。感謝の意を表したい。

(1986 年 9 月 12 日受理)

参 考 文 献

- 1) 本間穂高, 井野博満, 中田一郎, 徳永雅亮; 生産研究 38, 11 (1986)
- 2) M.Sagawa, S.Fujiwara, H.Yamamoto, Y.Matsuura and S.Hirosawa; J.Appl.Phys.57 (1985) 4094
- 3) Stoner and Wolfarth; Phil.Trans.R.Soc.A 204 (1948) 599
- 4) Y.Matsuura, S.Hirosawa, H.Yamamoto, S.Fujiwara and M.Sagawa; Appl.Phys.Lett.46 (1985) 308