

アモルファス磁場中結晶化法による Nd-Fe-B 系永久磁石材料の研究

A Study of Nd-Fe-B base Permanent Magnet Material by Crystallization of Amorphous Alloys in Magnetic Field

本 間 穂 高*・井 野 博 満*・中 田 一 郎**・徳 永 雅 亮***

Hotaka HONMA, Hiromitsu INO, Ichiroh NAKADA and Masaaki TOKUNAGA

1. 緒 言

NdFeB 系永久磁石は現在実用化されているものとして磁場中成形後での焼結法によって作られているものと単ロール法による液体急冷によって微結晶を析出させる方法によるものがある。ただし、永久磁石の性能を示す最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ は前者で 50.7 MGOe、後者で 14 MGOe と格段の差がある。しかしその金属組織の違いからたとえばボンド磁石のような利用法を考えるとこれから述べるアモルファス焼鈍法と共に後者のほうが有用であると言われている。

永久磁石の最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ を向上させるには 3 つの要因がある。(A) 飽和磁化 M_s を大きくする。

(B) 保磁力 H_c を大きくする。(C) 減磁曲線の角型比 M_r/M_s を 1 に近づける。(A) はマトリクスとなる $Nd_2Fe_{14}B$ 相によってすでに決まっているので、われわれの目標は (B) と (C) の改良である。

保磁力の向上では結晶粒の性質に係ることが多い。まず、磁化反転の機構にもよるが、結晶粒界の組織および磁気特性によって磁壁移動を制御することができる。また磁気異方性を大きくかつ結晶粒を小さくすれば保磁力は大きくなる(単磁区粒子理論)。NdFeB 磁石を含む希土類磁石はこの磁気異方性の大きなことを利用しているのである。ところで結晶粒の大きさとしては磁場中成形焼結材では $15 \mu\text{m}$ 程度¹⁾、急冷析出法では $0.1 \mu\text{m}$ ぐらい²⁾であるが、急冷法を用いてまずアモルファス合金を作りそれを焼鈍-結晶化させるとさらに細かい結晶粒(約 200 \AA)を得ることができる。われわれはこの作製法によって永久磁石の開発を試みている。

さて、永久磁石の特性向上の (C) として、減磁曲線の角型比を 1 に近づける、ということがあるが減磁曲線の角型性は焼結法、急冷析出法、アモルファス焼鈍法の順に悪くなる。 $Nd_2Fe_{14}B$ 相は磁気異方性が大きいため各

結晶粒の磁化容易軸の方向をそろえないと全体としての磁化がなかなか飽和しないのだが、焼結法はすでに成形の段階で粉末の磁化容易軸をそろえてあり、また急冷析出法は急冷薄帯の析出方向にやや結晶粒が配向するということが報告されている²⁾。ところがアモルファス-焼鈍法では、結晶粒が非晶質相からランダムに晶出するためにその配向が全く無い。そこでわれわれはこの晶出を配向させるために磁場を用いることができないかと考えた。すなわち、晶出相 ($Nd_2Fe_{14}B$ 相) の大きな磁気異方性を利用して磁場中で結晶化を行わせることにより印加した磁場の向きに結晶粒をそろえることができないかということを試みた訳である。

2. 実験方法

まず、磁場中結晶化を行うには、結晶化させるための焼鈍の温度をキュリー温度以下にしなければならない。キュリー温度以上になると磁気モーメントと合わせて磁気異方性は消失してしまうからである。また磁気異方性は大きいほうが印加した磁場がより有効に働くであろうからその点からも焼鈍温度は低いほうがよい。ただし、下げすぎると結晶化に要する時間は指数関数的に増大してしまう。実際に $Nd_2Fe_{14}B$ 相のキュリー温度とアモルファス合金の結晶化温度をみってみると $T_c = 310^\circ\text{C}$ ³⁾、 $T_x = 605^\circ\text{C}$ ⁴⁾ (DSC heating rate $20^\circ\text{C}/\text{min}$) という結果がえられている。このままではキュリー温度以下での結晶化は不可能であるので、Feの一部を Co で置換する。キュリー温度は Co 置換量に従って単調に増加する (Fig 1)³⁾。このときアモルファス合金の結晶化温度はやや低下していくこともわかった (Fig 2)。ただし Co 置換量をあまり多くすると磁気異方性の大きさおよび 1 軸性が低下し、また粒界組織を変化させて保磁力を下げたり等の悪影響もあってむやみに置換量を増やしてもかえって逆効果である。これらの兼ね合いから、以前報告した Nd : 16.5%, Fe : 75%, B : 8.5% という組成⁴⁾ にたいしてキュリー温度以下で磁場中焼鈍が行えるであろう

*東京大学生産技術研究所 第 4 部

**東京大学物性研究所

***日立金属(株)磁性材料研究所

研 究 速 報

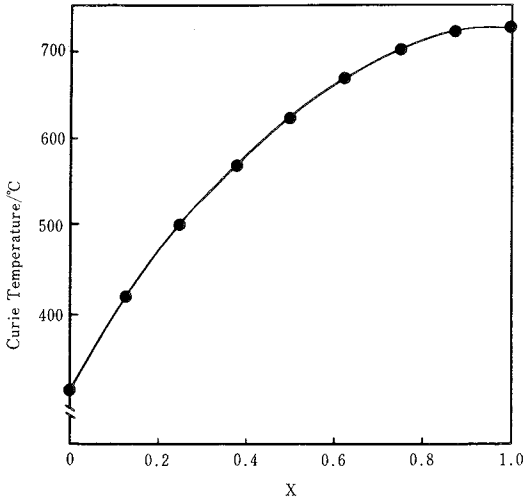


Fig 1 Dependence of the Curie temperature of $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ on the Co concentration³⁾

ギリギリの、Fe の 1/3 を Co で置換した組成、すなわち Nd : 16.5%, Fe : 50%, Co : 25%, B : 8.5% という組成を決定した。

試料はまず、それぞれ純度 99.9% の原料を所定量だけアーク溶解法で約 50 g のインゴットにする。これから約 1 g の短冊状の試片を切り出し、先端に径 0.5 mm の噴出孔をもった内径 8 mm の石英管の中に入れて高周波溶解した後単ロール法による液体急冷を行う。急冷雰囲気はチャンバー内を 10^{-4} Torr 程度の真空にしたあと Ar を導入し、ノズル間隔約 0.3 mm をもって、高速回転している Cu 製のロールに吹きつける。

Co 25% 置換では完全なアモルファス合金が作りにくく、X 線の測定でも Fig 2 に示す A, B の 2 つの試料しかできなかった。それぞれの作製条件は A がロール周速 110m/sec, Ar 1 atm, B がロール周速 110m/sec, Ar 0.3 atm である。しかし結晶化温度を測定すると A が 560°C, B が 575°C (DSC heating rate 20°C/min) で A の試料はまだ不完全なアモルファスであることがわかった。そこでまず B の試料に対して焼鈍を行った。

Co 25% 置換では、 $T_c = 550^\circ C$ ³⁾ という値が得られているので、これから焼鈍条件として、14 kOe の磁場中で

- a. 480°C 1.5 hr
- b. 495°C 1.5 hr
- c. 510°C 1.5 hr

の 3 条件を決定した。

3. 実 験 結 果

結晶化のようすを X 線ディフラクトを用いて調べる

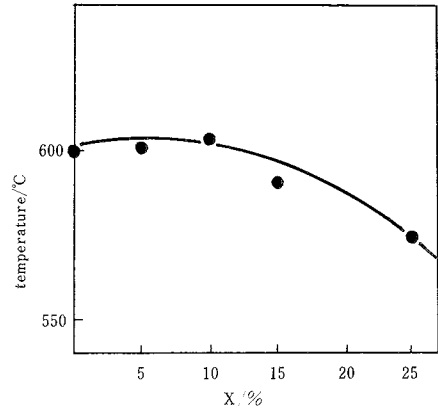


Fig 2 Dependence of Crystallization temperature of amorphous $Nd_{16.5}Fe_{75-x}Co_xB_{8.5}$ alloys on the Co concentration (DSC heating rate 20°C/min)

as quenched metal $Fe_{50}Co_{25}Nd_{16.5}B_{8.5}$

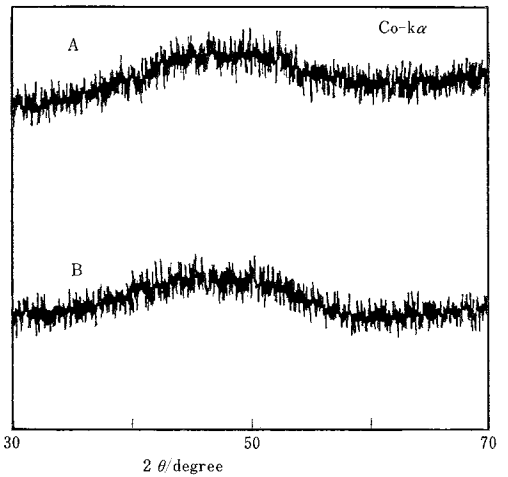


Fig 3 X-ray diffraction spectra of amorphous $Nd_{16.5}Fe_{50}Co_{25}B_{8.5}$ alloys
A. Quenching atmosphere : Ar 1 atm
B. Quenching atmosphere : Ar 0.3 atm

と、Fig 4 のようになる。480°C 1.5 hr ではアモルファスが少し壊れる程度であることがわかる。495°C 1.5 hr では、X 線測定によると結晶化はほぼ完了しているように思われるが、磁化測定の結果 (Fig 5-(c)) からみるとまだ一部軟磁性相が残っていることがわかる。この相はおそらく粒界部分にわずかに残る非晶質相と思われ、その体積存在率は約 3% である。510°C 1.5 hr では X 線、磁化測定ともに結晶化が完了していることがわかる。

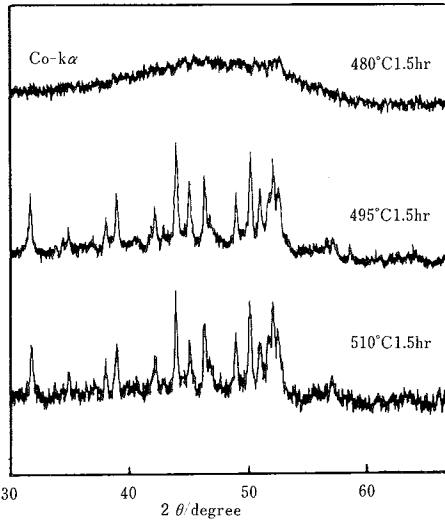


Fig 4 X-ray diffraction spectra of $Nd_{16.5}Fe_{50}Co_{25}B_{8.5}$ annealed in a magnetic field of 14 kOe

ここで得られた 510°C 1.5 hr 焼鈍の $Nd_{16.5}Fe_{50}Co_{25}B_{8.5}$ の磁化測定の結果と $Nd_{16.5}Fe_{75}B_{8.5}$ 焼鈍材の磁化測定の結果を比較して Fig 5-(a), (b) に示す。また、合わせて無磁場中で 510°C 1.5 hr の焼鈍を行った Co 25% 置換試料の測定結果も (d) に示す。(a)の結果では、 $H_c = 11.2$ kOe, $H_{c2} = 5.5$ kOe, $B_s = 6.9$ kG, $(BH)_{max} = 10.2$ MGOe という値が得られた。まず (a) と (b) を較べると角型性の向上は明らかである。保磁力の低下はおそらく Co によるものであろうがそれにもかかわらず残留磁化は向上している。飽和磁化 M_s が Co 置換によって余り変化しないとすれば角型比 M_r/M_s は約 25% の向上である。また、無磁場中で同一条件のもの (d) と比較してみても約 15% 向上している。ただ磁場を印加することは結晶化を促進する働きがあるようで、(d) には明らかにア

モルファス相が残っていてその体積存在率は 5% 程度であり、このことは以前徳永らによっても報告されている⁵⁾。

4. 実験結果の考察

この印加磁場による晶出の機構には 2 つのモデルが考えられる。ひとつはアモルファス状態からの晶出核がさまざまな方向を向いていたとしてそのなかの磁場の方向を向いたものが結晶粒として成長するという核成長モデル、もうひとつは晶出核ができる時点で磁場の方向を向きそのまま結晶粒に成長するという核発生モデルである。ここで不完全なアモルファスである Fig 2 の A の試料について、磁場中で 480°C 1.5 hr の焼鈍を行ったものの磁化曲線を Fig 5-(e) に示す。Fig 5 の (a) に較べて焼鈍温度は低いことから結晶粒の配向には条件的には有利なはずなのに角型性は明らかに悪く、(d) と較べるとあまり差がないことがわかる。この実験結果は核発生が支配的であることを示唆している。

5. ま と め

非晶質 NdFeB 合金の磁場中結晶化は Fe の一部を Co で置換することにより可能になりその効果は現在のところ磁化曲線の角型比の向上約 25% という結果に現れている。そしてこれは非晶質相から発生する晶出核の向きが印加磁場の向きに影響されてその結果結晶粒の配向が決められるということによってえられるようであり、核発生モデルに基づく磁場中結晶化については現在計算を行っているところである。

最後に、本研究を行うにあたって、物性研中田研究室の小池正義技官には磁場中熱処理に用いた電磁石の利用に関してお世話になった。また磁化曲線の測定のいくつかは日立金属磁材研の野沢康人氏にお願いした。感謝の意を表したい。(1986 年 9 月 16 日受理)

Table 1 Experimental conditions for the demagnetization curves in Fig 5

	system	annealing condition	magnetizing field	amorphous condition before annealing
(a)	$Nd_{16.5}Fe_{50}Co_{25}B_{8.5}$	510°C 1.5 hr in magnetic field	14 kOe	perfect
(b)	$Nd_{16.5}Fe_{75}B_{8.5}$	610°C 1.5 hr without magnetic field	25 kOe	perfect
(c)	$Nd_{16.5}Fe_{50}Co_{25}B_{8.5}$	495°C 1.5 hr in magnetic field	14 kOe	perfect
(d)	$Nd_{16.5}Fe_{50}Co_{25}B_{8.5}$	510°C 1.5 hr without magnetic field	70 kOe	perfect
(e)	$Nd_{16.5}Fe_{50}Co_{25}B_{8.5}$	480°C 1.5 hr in magnetic field	14 kOe	imperfect

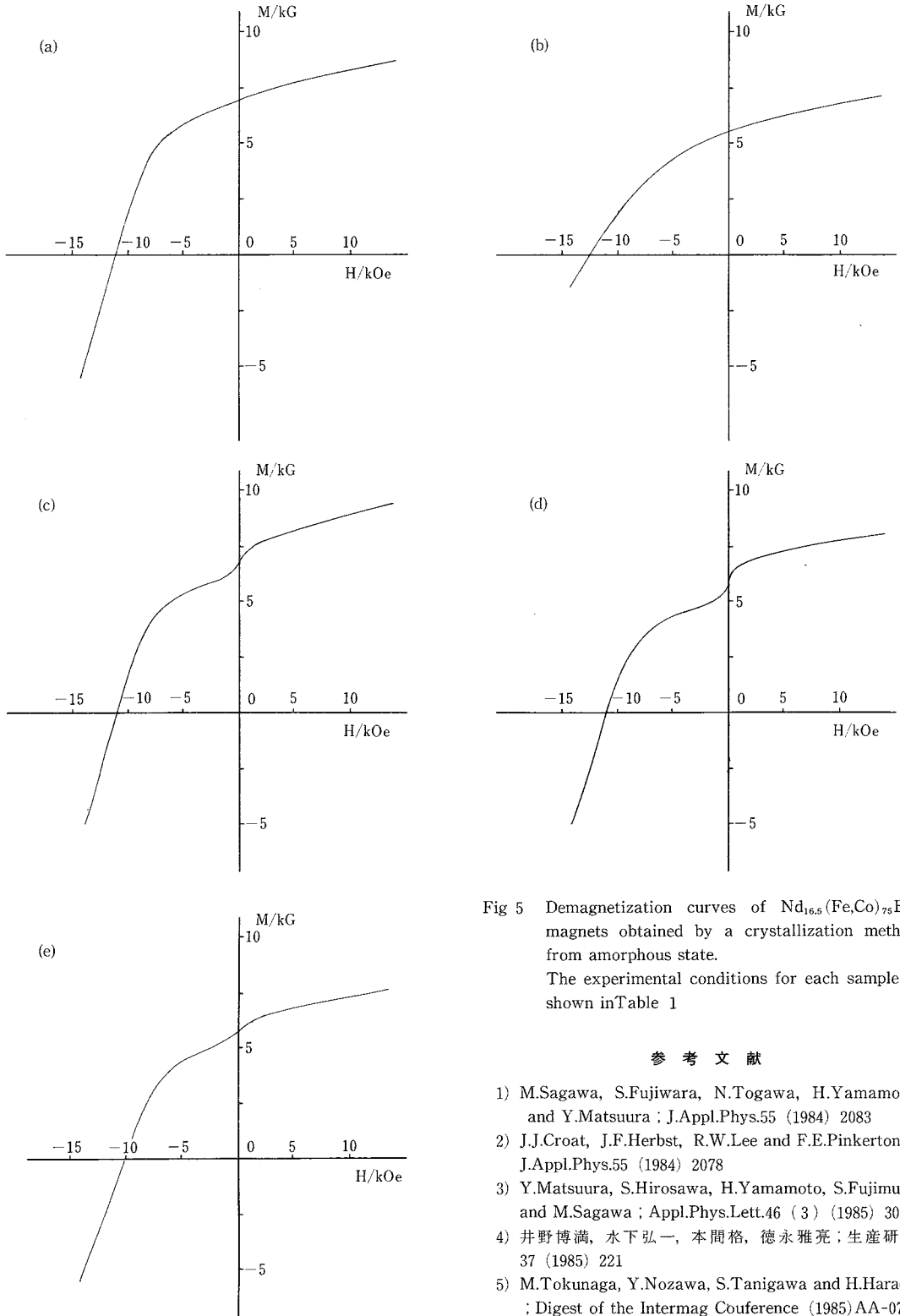


Fig 5 Demagnetization curves of $Nd_{16.5}(Fe,Co)_{75}B_{8.5}$ magnets obtained by a crystallization method from amorphous state. The experimental conditions for each sample is shown in Table 1

参考文献

- 1) M.Sagawa, S.Fujiwara, 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) 2078
- 3) Y.Matsuura, S.Hirosawa, H.Yamamoto, S.Fujimura and M.Sagawa ; Appl.Phys.Lett.46 (3) (1985) 308
- 4) 井野博満, 水下弘一, 本間格, 徳永雅亮 ; 生産研究 37 (1985) 221
- 5) M.Tokunaga, Y.Nozaawa, S.Tanigawa and H.Harada ; Digest of the Intermag Conference (1985) AA-07