# Nd-Fe-B系磁石作製プロセスにおける微細組織変化と陽電子寿命

Relationship between Microstructural Changes and Positron Lifetime in Nd-Fe-B Based Magnet during Manufacturing Process

西内 武司* Takeshi Nishiuchi	坂下 信	<b>主一郎*</b> h Sakashita	広沃 Satoshi	、哲 * Hirosawa	中村 Masak	昌樹* i Nakamura
水野	正隆**	荒木	秀樹**	白井	泰治***	
Masataka Mizuno		Hide	Hideki Araki		rasunaru Shirai	

Nd-Fe-B系合金におけるHDDR(Hydrogenation Disproportionation Desorption Recombination:水素化-不均化-脱水素-再結合)プロセスのDR(Desorption Recombination)過程に着目して陽電子寿命測定を行い、X線回折や走査電子顕微鏡などによる解析結果とあわせて検討することで、Nd-Fe-B系磁石の保磁力発現機構解明への陽電子消滅法の有用性を議論した。一連の検討の結果、陽電子寿命測定は、DR過程における微細組織変化を検出する手法として有効であることが示されるとともに、陽電子は保磁力を支配する領域の近傍で消滅していることが示唆された。

In order to discuss about the usefulness of positron annihilation method to reveal the coercivity mechanism of Nd-Fe-B-based magnet, a positron lifetime spectroscopy was applied to a series of samples of Nd-Fe-B-based alloys prepared by hydrogenation disproportionation desorption recombination (HDDR) process with various desorption recombination (DR) times and compared to the results of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and so on. These studies reveal that positron lifetime spectroscopy is useful to detect microstructural changes during DR treatment. Furthermore, these results suggest that positron annihilation sites are directly related to the region in which the coercivity of the HDDR-processed Nd-Fe-B alloys are determined.

●Key Word: Nd-Fe-B系磁石,保磁力,陽電子寿命 ●Production Code: Nd-Fe-B magnet

R&D Stage : Research

## 1. 緒 言

Nd-Fe-B系焼結磁石に代表されるNd-Fe-B系磁石は、優れた飽和磁束密度 ( $B_r$ ) と固有保磁力 ( $H_{cJ}$ ) (以下,単に「保磁力」と呼ぶ)を有しており、さまざまな用途に用いられている。これまでの研究から、Nd-Fe-B系磁石の保磁力は、主相であるNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の粒界近傍における微細組織に大きく支配されると考えられており<sup>1)</sup>,これら微細組織と保磁力の関係を理解することは、高い保磁力を得るための指針を明確化する上で重要である。一方、例えば典型的なNd-Fe-B系焼結においては、組織が不均一であり、かつ、主相の結晶粒径が数マイクロメートルのオーダーであるのに対して、注目すべき結晶粒界近傍の微細組織は数ナノメートルのオーダーである。このことは、一般的な電子顕微鏡で粒界近傍を詳細に観察しようとすると、観察視野が極めて狭い範囲に限定されてしまい、観察領域が保磁

力を決定する磁化反転の起点とかかわりがあることを検証 することが困難である、という本質的な問題を有している。

陽電子消滅法<sup>2)-4)</sup>は、材料内に存在する空孔や転位、 粒界など原子尺度の欠陥の情報を材料の広い領域から得る ことのできる極めて独特な手法である。陽電子が消滅する 場所を任意に制御することは困難であるものの、本手法を Nd-Fe-B系磁石に適用することにより、保磁力発現に関与 している局所的な欠陥の情報が材料中の広い領域から得ら れる可能性がある。このことは、電子顕微鏡観察などの手 法で得られる結果との相補的な議論により、陽電子消滅法 が保磁力発現機構のより詳細な理解に寄与しうることを示 している。

本報では、Nd-Fe-B系磁石への陽電子消滅法の有用性を 議論するための検討を行った。具体的には、その作製プロ セスにおいて微細組織が大きく変化する、HDDR (Hydrogenation Disproportionation Desorption

\*\*\* 京都大学大学院工学研究科

<sup>\*</sup> 日立金属株式会社 NEOMAXカンパニー

<sup>\*\*</sup> 大阪大学大学院工学研究科

<sup>\*</sup> NEOMAX Company, Hitachi Metals, Ltd.

<sup>\*\*</sup> Graduate School of Engineering, Osaka University

<sup>\*\*\*</sup> Graduate School of Engineering, Kyoto University

Recombination:水素化-不均化-脱水素-再結合)プロ セス<sup>5),6)</sup>のDR (Desorption Recombination)過程に着目 して陽電子寿命を測定し,電子顕微鏡などを用いた一般的 な解析手法による結果と比較することによって,Nd-Fe-B 系磁石の保磁力発現機構解明における陽電子消滅法の有効 性について議論するとともに,DR過程に伴う微細組織変 化と保磁力の関係について考察した。

## 2. 陽電子寿命測定

陽電子寿命測定について概略を説明する。陽電子は電子 の反粒子,すなわち電荷の符号が正であることのほかは, 電子と同じ性質をもつ粒子である。陽電子は,材料中に導 入されると材料の表面や内部で捕捉され,その後,材料内 の電子と会合した(電子雲と重なった)ときに,対消滅し て y 線を放出する。陽電子消滅法は,この y 線を計測して 材料の解析を行う手法で,陽電子寿命測定は陽電子を用い た解析手法のひとつである。

対象材料が金属材料の場合,空孔や転位,結晶粒界な どの格子欠陥があり, 欠陥の中には正の電荷を持つ原子核 からの影響が小さいものが存在する。陽電子はこうした欠 陥に優先的に捕捉される。欠陥に捕捉された陽電子は、そ の欠陥の電子密度が低くなる(典型的には欠陥のサイズが 大きくなる) ほど電子と会合して対消滅する確率が小さく なり, 欠陥内にとどまって存在する時間(寿命)が長くな る。このような陽電子の特徴を利用して、陽電子が材料に 打ち込まれてから消滅するまでの時間を計測することによ り、材料内に存在する原子スケールの欠陥の性状(例えば 空孔,転位,粒界など)に関する情報が材料全体から得ら れる。このことは、「観察領域の大きさが注目する組織の スケールによって制約を受ける」という、電子顕微鏡観察 が本質的に抱える問題点を補える可能性を示唆するもので あり,これが本研究における陽電子寿命測定の主要な狙い である。陽電子寿命測定にはいくつかの手法があるが、本 検討では、 $\gamma = \gamma$ 同時計測法を採用した。この方法は、 <sup>22</sup>Naなど放射性同位元素の原子核の B+ 崩壊にともなって 陽電子が放出される時に発生する1.28 MeVの y 線と、格 子欠陥内で電子と対消滅する時に発生する0.51 MeVの y 線の発生時刻を計測し、その時間差から陽電子寿命を測定 する方法である。測定システムの一例を図1の模式図<sup>7)</sup>に 示す。陽電子線源として密封線源を用いれば、小型で簡便 な装置構成となり、かつ、通常の実験室の環境で測定する ことができる。

## 3. 実験方法

Nd<sub>12.5</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>6.5</sub> (mol%) 組成の原料合金を溶解, 鋳 造したあと, 均質化熱処理を行った。その後, 合金をAr雰 囲気中で機械的に粉砕し, 53~300 $\mu$ mの粉末のみを回収 してHDDR処理原料とした。HDDR処理のプロファイル を図2に示す。室温から大気圧Ar流気中で昇温し, 840 C







図 2 HDDR処理パターン Fig. 2 Schematic profile of a HDDR treatment

に到達した後,大気圧 H<sub>2</sub>流気に切り替えてHD (Hydrogenation Disproportionation)処理を4時間行っ た。その後,温度を840 ℃に保持したまま,雰囲気を絶対 圧5.33 kPaの減圧Ar流気に切り替えてDR処理を行い, 大気圧Ar流気中で室温まで冷却した。なお,本検討では, DR処理時間(以下," $t_{DR}$ "と記述する)を0,3,5,8, 10,15,20,30分とした一連の試料を作製した。

得られた試料は、磁界中で配向した後パラフィンで固定 し、VSM(Vibrating Sample Magnetometer)を用いて 磁気特性を評価した。なお、密度は7.6×10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup>とし、 反磁界補正は行っていない。また、陽電子寿命測定の結果 と比較するため、水素量をTDS(Thermal Desorption Spectroscopy)(昇温範囲20~1,000 °C)で、構成相を XRD(X-Ray Diffractometer)で評価するとともに、試 料を研磨した断面をFE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)で観察した。 一方, 陽電子寿命測定には, <sup>22</sup>Naを陽電子線源とした y-y 同時計測法を用いた。具体的には図1に示すシステ ム<sup>7)</sup>により, 試料粉末中に線源を埋め込んで測定を行っ た。得られたデータは, 陽電子寿命測定で一般的に用いら れているソフトウエア "RESOLUTION"<sup>8)</sup> ならびに "POSITRON FIT"<sup>9),10)</sup>を用いて解析した。

## 4. 実験結果

#### 4.1 保磁力のDR処理時間依存性(VSM評価)

本検討で作製した試料の固有保磁力(*H*<sub>cJ</sub>)のDR処理 時間(t<sub>DR</sub>)依存性を図3に示す。また、これらの試料の





Fig. 3 Relationship between intrinsic coercivity (*H*<sub>cJ</sub>) of samples and DR treatment time (t<sub>DR</sub>) in Nd<sub>12.5</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>6.5</sub> alloys after HD treatment at 840 °C for 4 hours



図 4 HD処理(840 ℃×4時間)を行ったNd<sub>12.5</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>6.5</sub>合金に おける各DR処理時間(t<sub>DR</sub>)で得られた試料の減磁曲線

うち、 $t_{DR} = 0$ , 3, 8, 15, 20, 30分で得られた試料の減 磁曲線を図4に示す。図3に示すように、 $t_{DR} = 15$ 分まで は、 $H_{cJ}$ は低い値を推移した。その後、 $t_{DR} = 20$ 分におい て $H_{cJ}$ が急激に増加し、 $t_{DR} = 30$ 分までほぼ一定の値で推 移した。この結果は、Nd-Fe-B 3元系合金における Nakayamaらの報告<sup>11)</sup>と同様の傾向である。ここで、図 4の第3象限に着目すると、 $t_{DR} = 15$ 分までは材料中に高 い保磁力を有する領域がほとんど存在していないことが確 認された。これらのことから、本DR処理条件においては、  $t_{DR} = 15 \sim 20$ 分の間における組織変化が保磁力発現に対 して本質的な寄与をしていると考えられる。

#### 4.2 DR処理に伴う水素量の変化(TDS評価)

DR処理時間( $t_{DR}$ )と試料中の水素量の関係をTDSを 用いて評価した結果を図5に示す。ここで、図5(a)は、 TDSの測定値をそのまま縦軸にプロットしたものを、図5(b) は、 $t_{DR} = 0$ 分における水素量を100としたときの相対値を



- 図5 HD処理(840 ℃×4時間)を行ったNd<sub>12.5</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>6.5</sub>合金に おけるDR処理時間(t<sub>DR</sub>)と試料中の水素量の関係、(a)TDS測 定値、(b) t<sub>DR</sub> = 0分における水素量を100とした時の相対値
- Fig. 5 Relationship between hydrogen content of samples and DR treatment time  $(t_{DR})$  in Nd<sub>12.5</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>6.5</sub> alloys after HD treatment at 840 °C for 4 hours: (a) measured value of TDS (b) normalized content when hydrogen content at  $t_{DR} = 0$  min is set at 100

Fig. 4 Demagnetization curves of samples obtained with various DR treatment times ( $t_{DR}$ ) in Nd<sub>12.5</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>6.5</sub> alloys after HD treatment at 840 °C for 4 hours



図 6 HD処理 (840℃×4時間)を行ったNd<sub>12.5</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>6.5</sub>合金における各DR処理時間 (t<sub>DR</sub>) で得られた 試料のXRDプロファイル

Fig. 6 XRD profiles of samples obtained with various DR treatment times ( $t_{DR}$ ) in Nd<sub>12.5</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>6.5</sub> alloys after HD treatment at 840 °C for 4 hours

対数軸に対してプロットしたものを示している。

図5 (b) に示す結果と、図3で示した $H_{cJ}$ のDR時間依存性との対応関係に着目すると、 $H_{cJ}$ が低い $t_{DR} \leq 15$ 分と、 $H_{cJ}$ が高い $t_{DR} \geq 20$ 分では、相対水素量の対数がDR時間に対して、直線的に低下していたが、その傾きには差異または相違が見られた。また、 $H_{cJ}$ が急激に増加する $t_{DR} = 15$ 分と20分の間で、水素量は急激に減少していることがわかった。

相対水素量の対数がDR時間に対して直線的に低下する ことは、水素の減少速度が一次の反応速度式で記述される ことを示している。

#### 4.3 DR処理に伴う試料の構成相変化(XRD評価)

 $t_{DR} = 0, 3, 5, 8, 15, 20, 30$ 分の試料について,構成 相をXRDで評価した結果を図**6**に示す。HD反応(典型的 にはNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B+2H<sub>2</sub> → NdH<sub>2</sub>+12Fe+Fe<sub>2</sub>Bで記述される。) によって得られた不均化組織となっている $t_{DR} = 0$ 分の試 料は,主にNdH<sub>2</sub>相, a-Fe相, Fe<sub>2</sub>B相で構成され,その 後DR処理を行うことで,Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相が発現する。DR時 間を長時間とすると,NdH<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>B相, a-Fe相の体積割 合が減少し,Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの体積割合が増加した。

また、 $H_{cJ}$ が急激に増加する $t_{DR} = 15$ 分と20分のXRD プロファイルを比較すると、2 $\theta = 28^\circ$ 、33°付近のNdH<sub>2</sub>相 に帰属できるピークが $t_{DR} = 15$ 分で確認されるのに対し,  $t_{DR} = 20$ 分ではほぼ消失していることがわかった。

## 4.4 DR処理に伴う試料の組織変化(断面SEM観察)

 $t_{DR} = 0, 3, 8, 15, 20, 30 分の試料における断面の$  $SEM像(反射電子像)を図7に示す。<math>t_{DR} = 0$ 分では, 図7(a1)に見られる微細なロッド状の組織(図中に "A" で示す)と,図7(a2)に見られる粒状の組織(図中に "B" で示す)が見られる。本検討組成における反射電子像にお いてはNd成分比の大きい相ほど明るい像となると考えら れること,ならびに,図6で示したXRDの結果や,TEM (Transmission Electron Microscope)を用いた従来の報 告<sup>12)</sup> 13) とあわせて考えると,**図7**(a1)(a2) における 明るい領域(Aにおける明るい部分やB)は,NdH<sub>2</sub>相, 暗い領域(Aにおける暗い部分やC)は主にa-Fe相であ ると考えられる。次に $t_{DR}$  = 3分では,**図7**(b1)に示す ように,先述した微細ロッド状組織の領域が,単一の相に 変化したと思われる組織(図中に"D"で示す)に変化し ており,また,**図7**(b2)に示すように,粒状の組織の周 囲には別の相を示す領域(図中に"E"で示す)が明瞭に 観察される。これらの領域(DやE)は,前述したNdH<sub>2</sub> 相とa-Fe相の中間のコントラストを有している。よって XRDの結果や従来の報告<sup>12),13)</sup>を考慮すると,領域Dや Eは再結合反応によって生じたNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相であると考え



- 図7 HD処理(840 ℃×4時間)を行ったNd<sub>12.5</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>6.5</sub>合金における各DR処理時間(t<sub>DR</sub>)で得られた試 料断面の反射電子像。各写真における明るい領域は、Ndに富んだ相に対応している。
- (a1) (a2) t<sub>DR</sub> = 0分, (b1) (b2) t<sub>DR</sub> = 3分, (c) t<sub>DR</sub> = 8分, (d) t<sub>DR</sub> = 15分, (e) t<sub>DR</sub> = 20分, (f) t<sub>DR</sub> = 30分 Fig. 7 Cross-sectional bright field image of the samples obtained with various DR treatment times (t<sub>DR</sub>) in Nd<sub>12.5</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>6.5</sub> alloys after HD treatment at 840 °C for 4 hours. Bright region indicates phases with higher contents of Nd atom, (a1)(a2) t<sub>DR</sub> = 0 min, (b1)(b2) t<sub>DR</sub> = 3 min, (c) t<sub>DR</sub> = 8 min, (d) t<sub>DR</sub> = 15 min, (e) t<sub>DR</sub> = 20 min, and (f) t<sub>DR</sub> = 30 min

#### 4.5 DR処理時間と試料の陽電子寿命測定結果の関係

陽電子寿命測定の結果を図8に示す。図8(a)は、 $t_{DR}$ に対する陽電子寿命の平均値(平均寿命,  $\tau_{M}$ )を示している。ここで、実際に陽電子が消滅するサイトが陽電子寿命 $\tau_{M}$ で記述される1種類である場合、実験で観測されるスペクトルと計算で得られるスペクトルの不一致の程度(variance)は自由度q(通常の陽電子寿命測定の場合、測定に用いたアナライザのチャンネル数で近似的に示される)の $\chi^{2}$ 分布に従い、これを自由度qで除した $\chi^{2}$ /qの値が0.9~1.1になることが知られている。一方、 $\chi^{2}$ /qの値が1.2を超える場合には「陽電子が消滅するサイトが実際に陽電子寿命 $\tau_{M}$ で記述される1種類である」という帰無仮説\*注が破棄され、材料内には異なる陽電子寿命で記述



図 8 HD処理(840 ℃×4時間)を行ったNd<sub>12.5</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>6.5</sub>合金に おける各DR処理時間(t<sub>DR</sub>)で得られた試料の陽電子寿命測定結 果 (a) 平均寿命(τ<sub>M</sub>), (b) variance(χ<sup>2</sup>/q)

Fig. 8 Results of positron lifetime measurement of the samples obtained with various DR treatment time ( $t_{DR}$ ) in Nd<sub>12.5</sub>Fe<sub>bal</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>6.5</sub> alloys after HD treatment at 840 °C for 4 hours (a) mean lifetime ( $\tau_M$ ), (b) variance ( $\chi^{2}$ /q)

される2種類以上のサイトが存在していることになる。そこで、このvariance ( $\chi^{2}/q$ )をあわせて評価(**図8(b)**) することで、陽電子寿命のスペクトルが $\tau_{M}$ を用いた1成分近似で記述されることの妥当性を検証した。

 $\tau_M$ のDR処理時間依存性に注目すると、 $\tau_M$ は、 $t_{DR} = 8$ 分まで徐々に減少し、 $t_{DR} = 8$ 分で極小値をとった。その 後 $\tau_M$ は増加し、高い保磁力が得られる $t_{DR} = 20$ 分以降は、 ほぼ一定の値となった。一方、 $\chi^2/q$ の $t_{DR}$ 依存性に着目 すると、 $t_{DR} \leq 15$ 分では、 $\chi^2/q$ は1.0に近い値を取るの に対し、 $t_{DR} \geq 20$ 分では、1.5以上の値となることがわか った。このことから、実用的な保磁力が発現する $t_{DR} = 20$ 分近傍において陽電子寿命測定結果は不連続な変化を示す こと、 $t_{DR} \geq 20$ 分では、陽電子が捕捉されて消滅する材料 内の欠陥の性状が2種類以上存在することが示唆された。

\*注「帰無仮説」:統計検定において,変数間に変化や差異が無い こと。

## 5. 考察

#### 5.1 DR過程における微細組織変化と保磁力の関係

ー連の検討で得られた結果から,HDDRプロセスのDR 過程における微細組織変化と保磁力の関係について考察す る。保磁力が発現する直前である $t_{DR} = 15$ 分までは, NdH<sub>2</sub>からの脱水素反応が起こると,引き続いて速やかに 再結合反応が起こっていると考えられる。また,XRD測 定の結果から, $t_{DR} = 15$ 分において,NdH<sub>2</sub>の残存が示唆さ れている。さらに,TDSによる測定の結果から,水素量の 減少速度は,一次の反応速度式で記述できることがわかっ た。これはDR反応(典型的には,2NdH<sub>2</sub>+12Fe+Fe<sub>2</sub>B→ Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B+2H<sub>2</sub>で記述される)の反応速度と関連している と考えられるが,反応の律速過程については十分解析がで きておらず,今後の検討課題である。

一方, t<sub>DR</sub> = 15分と20分の間で, 試料中の水素量は急 激に減少した後、緩やかに変化しており、NdH2からNdへ の脱水素反応を伴う反応過程がtDR = 15分および20分の 前後で変わっていることが示唆された。これは、t<sub>DR</sub> = 15 分の段階でNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの化学量論組成よりも過剰なNdが NdH<sub>2</sub>として試料内に残留しており、t<sub>DR</sub> = 15分と20分の 間に、この残留NdH2の脱水素反応により生成したNdが、 再結合反応に関与することなく、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B結晶粒界でNd リッチ相を形成し、t<sub>DR</sub> = 20分でこの組織変化(Ndリッ チ領域の形成)がほぼ完了すると仮定すると説明すること ができる。ここで、断面SEM観察の結果からは、t<sub>DR</sub> = 15 分と20分におけるNdリッチ領域の形態が明らかに異なっ ており、t<sub>DR</sub> = 20分では、Nd-Fe-B 焼結磁石のNd リッチ 粒界相と同様の形態をしていることから、このNdリッチ 領域(Ndリッチ粒界相)の形成が保磁力発現に寄与して いるものと考えられる。

#### 5.2 DR過程における微細組織変化と陽電子寿命

前節で述べた微細組織変化と陽電子寿命測定の結果の関 係について考察する。陽電子寿命測定の結果は、DR処理 に伴う微細組織変化を反映して、敏感に変化するものと推 察される。本報の断面SEM観察でも確認され、また、透 過電子顕微鏡(TEM)を用いたこれまでの研究<sup>12),13)</sup>で も報告されているように、DR過程において、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相 は、a-Fe相で取り囲まれたNdH<sub>2</sub>相の周囲から生成し、成 長していく。このことをふまえて陽電子寿命測定(平均寿 命およびvariance)の結果を考察すると、top = 0分では、 NdH<sub>2</sub>/a-Fe相の界面が多く存在し、この界面に捕捉され て消滅した陽電子の寿命値が測定されていると考えられ る。その後、DR反応で、NdH<sub>2</sub>とa-Feの界面から Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相が形成することに伴い,NdH<sub>2</sub>とNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相 の界面やa-FeとNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の界面, さらには, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相相互の界面が新たに生成される。陽電子寿命 の変化は、これらの組織変化に伴って、陽電子が捕捉され た界面などの欠陥の性状が変化したことに起因すると解釈 することができる。一般的に,陽電子の平均寿命 (τ<sub>M</sub>) は,陽電子が消滅する欠陥の電子密度が低くなるほど長く なる。ここで、 $t_{DR} \leq 15$ 分における  $\chi^2/q$ の値が、およそ1 の値となっている(すなわち、陽電子が消滅する欠陥の性 状が試料内で1種類であると解釈される)ことから、tDR=8 分までは、再結合反応によって界面の非整合性が緩和され ながら組織が変化し、その後、t<sub>DR</sub> = 8分から15分の間は、 陽電子寿命が長くなる欠陥が新たに生成しているものと考 えられる。HDDR処理におけるNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の異方化とい う点を考慮すると、DR処理で生成する再結合Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相 は、周辺の相とある程度格子の整合性を保ち、かつ個々の Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相もほぼ同一方向を向いて成長していく(すな わち、隣り合ったNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相間における格子非整合性も 小さくなる)と考えることができ、特にt<sub>DR</sub> ≤ 8分におい て τ Μ が減少していることは、このような組織変化が実際 に起こっているということとの関連が考えられる。これは、 陽電子寿命測定が、HDDRプロセスにおける他の主要な研 究課題である「再結合Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の配向(結晶方位の記 (億) メカニズムの解明」に寄与できる可能性があることを 示しており、今後の詳細な研究で、その有効性が明確にな るものと考えられる。

さらに、 $t_{DR} = 20 \, \beta \ensuremath{\overline{\chi}}^2/q \, div 1.5 \, U \pm L \equiv 2 \sigma \ensuremath{\overline{\chi}}^2/q \, div 1.5 \, U \pm L \equiv 2 \sigma \ensuremath{\overline{\chi}}^2/q \, div 1.5 \, U \pm L \equiv 2 \sigma \ensuremath{\overline{\chi}}^2/q \, div 1.5 \, U \pm L \equiv 2 \sigma \ensuremath{\overline{\chi}}^2/q \, div 1.5 \, U \pm L \equiv 2 \sigma \ensuremath{\overline{\chi}}^2/q \, div 1.5 \, U \pm L \equiv 2 \sigma \ensuremath{\overline{\chi}}^2/q \, div 1.5 \, U \pm 2 \sigma \ensuremath{\overline{\chi}}^2/q \,$ 

た、この $\chi^{2/q}$ の変化は、保磁力が発現した試料において、 陽電子の少なくとも一部が保磁力に影響を与えている領域 (すなわちNdリッチ相)の近傍で消滅していることを示唆 している。本検討では、これらの陽電子寿命測定結果につ いて、 $\tau_{\rm M}$ と $\chi^{2/q}$ 値に限定して議論したが、陽電子消滅 法の他の有力な手法である同時計測ドップラー拡がり法 (Coincidence Doppler Broadening: CDB)<sup>15)</sup>は、陽電子 が消滅した領域の周辺の原子種に関する情報を得ることが できることから、本手法を各試料に適用することにより、 陽電子が消滅する領域をより明確にすることができ、保磁 力との関連について、より詳細な議論ができるようになる と期待される。

## 6. 結 言

陽電子寿命測定は、Nd-Fe-B系合金のHDDRプロセス におけるDR過程の微細組織変化を敏感に検出できる手法 であることが示された。また、測定結果は、水素分析や XRD, SEM観察などの結果とよく対応しており、HDDR プロセスにおいて、保磁力発現に寄与する組織変化に関す る詳細な知見が得られた。さらに、保磁力が発現したとき に、陽電子が消滅するサイトが新たに形成されていること から、陽電子は保磁力を支配する領域(Ndリッチ相)の 近傍で消滅していることが示唆された。今後、焼結法な ど、他のNd-Fe-B系磁石作製プロセスにおける保磁力発現 メカニズム解明へ陽電子をプローブとした解析が展開でき るものと期待される。

## 7. 謝辞

本研究の一部は, 文部科学省の「元素戦略」プロジェクト(「低希土類組成高性能異方性ナノコンポジット磁石の 開発」)ならびに「グローバルCOE」の支援を受けて行われた。ここに記して謝意を表する。

## 引用文献

- 1) H. Kronmüller, K.-D. Durst and M. Sagawa: J. Magn. Magn. Mater., 74 (1988), 291.
- P. Hautojaervi (Ed.): Positrons in Solids, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979).
- 3) W. Brandt, A. Dupasquier (Ed.): Positron Solid-State Physics (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1983).
- 4) A. Dupasquier, A. P. Mills Jr. (Ed.) : Positron Spectroscopy of Solids (IOS Amsterdam, Oxford, Tokyo, Washington DC, 1995).
- 5) T. Takashita, and R. Nakayama: Proceedings of the 10th International Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, Kyoto, Vol. 1 (1989), 551.
- 6) R. Nakayama and T. Takeshita: J. Alloys and Compounds, 193 (1993), 259.
- 7) 白井泰治:まてりあ,37,(1998) 61.
- P. Kirkegaard, M.E ldrup, O. E. Mogenson and P. Pederson: Comput. Phys. Commun., 23 (1981), 307.
- 9) P. Kirkegaard and M. Eldrup: Comput. Phys. Commun., 3 (1972), 240.
- 10) P. Kirkegaard and M. Eldrup: Comput. Phys. Commun., 7 (1974), 401.
- 11) R. Nakayama and T. Takeshita: J. Appl. Phys., 74 (1993), 2719.
- O. Gutfleisch, M. Matzinger, J. Fidler and I. R. Harris, J. Magn. Magn. Mater., 147 (1995), 320.
- 13) M. Itakura, N. Kuwano, K. Yamaguchi, T. Yoneki, K. Oki, R. Nakayama, N. Komada, and T. Takeshita, Materials Trans., JIM, 39 (1998), 95.
- 14) I. R. Harris and A. J. Williams: Z. Mettalkd., 93 (2002), 983.
- 15) P. Asoka-Kumar, M. Alatalo, V. J. Ghosh, A. C. Kruseman, B. Nielsen and K. G. Lynn: Phys. Rev. Lett., 77 (1996), 2097.



西内 武司 Takeshi Nishiuchi 日立金属株式会社 NEOMAXカンパニー 磁性材料研究所



坂下 信一郎 Shin-ichiroh Sakashita 日立金属株式会社 NEOMAXカンパニー 磁性材料研究所



**広沢 哲** Satoshi Hirosawa 日立金属株式会社 NEOMAXカンパニー 磁性材料研究所 工学博士



中村 昌樹 Masaki Nakamura 大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻



#### 水野 正隆

Masataka Mizuno 大阪大学大学院工学研究科 附属原子分子イオン制御理工学センター 兼 マテリアル生産科学専攻 助教 博士(工学)



荒木 秀樹
Hideki Araki
大阪大学大学院工学研究科
附属原子分子イオン制御理工学センター
兼 マテリアル生産科学専攻 教授

#### 白井 泰治



Yasuharu Shirai 京都大学大学院工学研究科 材料工学専攻教授 工学博士