

# 種々の平均粒径(10nm-10 $\mu$ m)を有する Nd-Fe-B 系磁石の 磁気異方性と保磁力の研究

## Study of magnetic anisotropy and coercivity in Nd-Fe-B magnets having various average grain sizes of from 10nm to 10 $\mu$ m

小林久理真<sup>1</sup>, 高橋弘紀<sup>2</sup>

<sup>1</sup>静岡理工大・理工, <sup>2</sup>東北大・金研.

K. Kobayashi<sup>1</sup> and K. Takahashi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Science and Engineering, Shizuoka Institute of Science and Technology

<sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University

### 1. はじめに

永久磁石の保磁力発現機構の研究は、Nd-Fe-B 系焼結磁石における Dy 添加効果が自動車産業における応用上非常に注目され、さらにその資源問題が深刻化するにつれ、ますます重要度を増している。

永久磁石の保磁力発現機構は、従来の教科書的な知識では「(磁化反転)核生成型」と「(磁壁の)ピンニング型」の2種類に分類され、その実験データ上の区別の方法などが知られてきた。たとえば、「核生成型」磁石の代表としては Nd-Fe-B 系焼結磁石も挙げられ、磁化反転核の生成を抑えることが保磁力増加の指針と考えられてきた。そのためには、試料の結晶磁気異方性(磁場)を増加させることが重要で、Dy 添加効果は、まさにその考え方で説明されてきた。

一方、「ピンニング型」磁石の代表例としては Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 型磁石が挙げられ、この磁石では1次結晶粒子は Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 相を薄い SmCo<sub>5</sub> 相が囲む 10nm 程度の単位であると考えられ、通常の微構造を構成している 10 $\mu$ m 程度の径の結晶粒子は、その意味では2次結晶粒子である。磁壁は、1次結晶粒子のまわりを覆う SmCo<sub>5</sub> 相部分にトラップ(安定化)されると理解される。そのことを、全体として、「磁壁のピンニング挙動」と呼んでいるわけである。

ところが、たとえば NEDO の省 Dy プロジェクト(略称)において開発されたインターメタリックス社製の Dy フリー Nd-Fe-B 系焼結磁石では、保磁力が 20kOe (1.6MA/m)程度に達する。この磁石の結晶粒子径は 2 $\mu$ m 以下に調製され、磁区幅は 1 $\mu$ m 以下であるが、着磁過程の最終段階にピンニング挙動に類似する様子が観察される。もし、この実験事実をそのまま解釈すれば、「核生成型」磁石と「ピンニング型」磁石の区別は、曖昧なものにならざるを得ない。または、分類方法を再検討する必要が生じる。

本報告では、その点に関して、保磁力がほぼ 20kOe で同等の、上述インターメタリックス社製の新規 Dy フリー Nd-Fe-B 系焼結磁石(この磁石の磁化過程は平成 22 年度の本年次報告書[1]に示した)と、「ピンニング型」磁石の代表例として Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 型磁石を選び、両者の磁化過程を、本グループ独自のステップ法<sup>[2]</sup>で比較研究した結果を中心に論じる。なお、前者磁石は応用上極めて重要度が高いため、平成 23 年度も続けて、繰り

返し確認測定をおこなった。

### 2. 実験と結果

#### 2-1. 試料

インターメタリックス社製の新規 Dy フリー Nd-Fe-B 系焼結磁石(A 試料とする)の調製方法や特性については、文献[3]に詳しい。先述のように、この磁石の結晶粒子径は 2 $\mu$ m 以下に調製され、磁区幅は 1 $\mu$ m 以下である。一方、比較対象として用いた Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 型磁石(B 試料とする)は、市販の保磁力が約 20kOe の試料である。

#### 2-2. 微構造と磁区構造

本報告には、その詳細は既述しないが、通常の MOKE(カー効果偏光顕微鏡)と MFM(磁気力顕微鏡)や SEM を用いて、微構造と磁区構造の観察を、両試料について行った。その結果、A 試料は上述のとおり、結晶粒子径は 2 $\mu$ m 以下に調製され、磁区幅は 1 $\mu$ m 以下であるが、詳細は表1に示した。一方、B 試料は、結晶粒子径は 20-100 $\mu$ m であり、分布幅が大きい。ただし、この粒子径は、先述の意味で2次結晶粒子径である。また、磁区幅は識別が難しいが、約 1 $\mu$ m 強と見積られる。ちなみに、保磁力が明らかに小さな 6kOe 程度の Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 型磁石では、磁区幅は 2-3 $\mu$ m 以上であり、保磁力との関係は、通常の教科書的な知識とは逆転している。ここでは、単に記述するに留める。

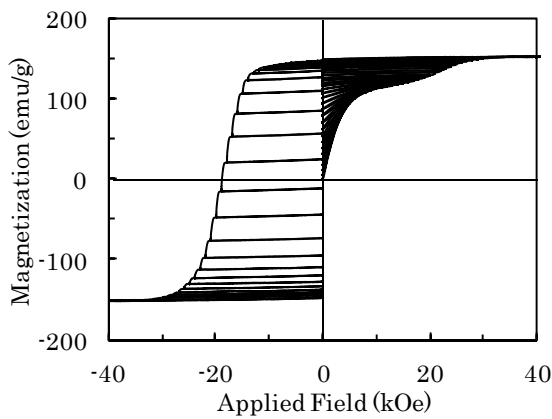
Table1. Magnetic properties of samples A and B.

	A	B
$M_s$	155.2	115.3
$M_r$	149.3	106.9
$H_c$	18.8	20.9
$M_{MDG}$	6.0	8.7
$(M_{MDG}/M_s)$	(3.9)	(7.5)
$M_{SDG}$	87.4	103.2
$(M_{SDG}/M_s)$	(56.3)	(89.5)
$M_{SMDG}$	61.8	3.7
$(M_{SMDG}/M_s)$	(39.8)	(3.2)
$M_{RDWM}$	1.3	2.2
$D_{AVE}$	1.94	20-100
DW	0.89	~1.00

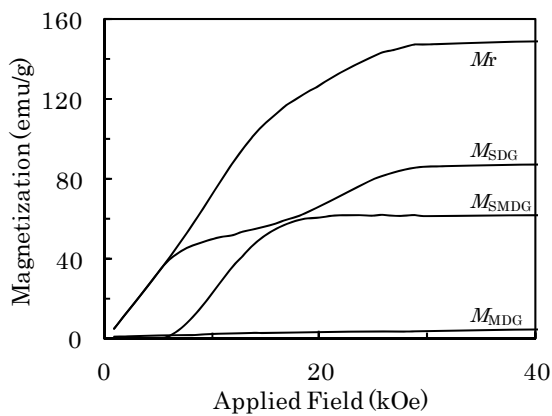
### 2-3. ステップ法による磁化測定

ステップ法の詳細は参考文献[1]などの、筆者らの既報の論文に詳細に記述してある。図1及び図2は、それぞれ A 試料と B 試料の着磁過程をステップ法で測定した結果である。多くのマイナーループを測定することで、表1に示すような着磁機構の異なる粒子群の分類、識別が可能となる。

図1の A 試料の測定結果の特徴は、5–8kOe までの着磁過程では、明らかに可逆の磁壁運動が測定で検出されることである。これは、これまでの磁区構造観察結果などから考えると、結晶粒子集団に広がった磁区構造が、磁区幅などを変化させながら磁場変化につれて運動していることを意味する。この磁壁運動は 10–15kOe の磁場印加以上では、ほとんど消失する。すなわち、可逆の磁壁運動を伴う着磁過程が終了する。通常の Nd-Fe-B 系焼結磁石では、この段階までで、試料全体の着磁が終了する。



(a)



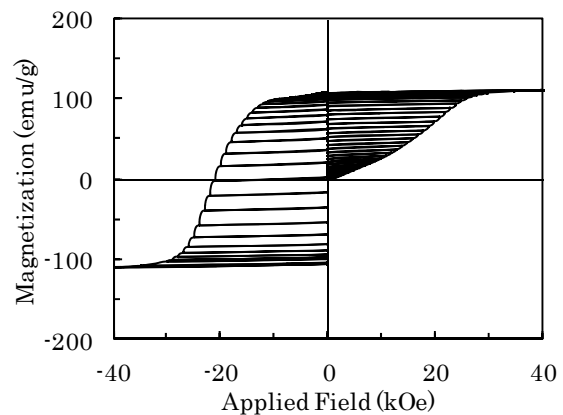
(b)

Fig. 1 Results obtained using the step method of the sample A (Nd-Fe-B magnet)  
SDG: single-domain grains, MDG: Multi-Domain grains, and SMDG: Saturable Multi-domain grains.

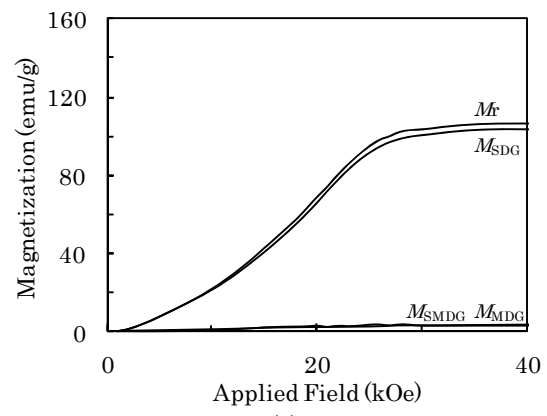
ところが、この A 試料では、15kOe 以上で特異な着磁機構が発現する。この結果は、平成 22 年度の年次報告でも示したものである。

一方、B 試料のステップ法測定と解析結果は極めて興味深い。図2に示すように、ステップ法測定には B 試料の従来の研究で、磁化機構の本体であるとされる磁壁運動は、そのままでは現れない。すなわち、可逆の磁壁運動がほとんど存在しないため、あたかも全ての結晶粒子が単磁区状態で磁化反転、着磁されていくような結果が得られる。このことは、以下の考察で詳細に論じる。

ともかく、見かけ上の測定結果は、「核生成型」に分類される Nd-Fe-B 系焼結磁石である A 試料が、可逆な磁壁運動を伴う着磁機構の終了後、磁壁運動を伴わない着磁機構を最終段階で示して、着磁が終了するのに対し、「ピンニング型」に分類される  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  型磁石である B 試料が、着磁機構の全体で、終始、可逆な磁壁運動を示さないまま着磁が終了する。



(a)



(b)

Fig. 2 Results obtained using the step method of the sample B (Sm-Co magnet)  
SDG: single-domain grains, i.e. domain wall pinning behavior, ref. the text.

### 3. 考察

よく知られているように、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  型磁石における磁壁のピンニング挙動は、10nm 程度の微細な1次結晶粒子(ある種のスピノーダル分解で発生する)の表面(微構造的には粒界)に存在する  $\text{SmCo}_5$  相と磁壁の相互作用で発生する。すなわち、 $\mu\text{m}$  サイズの2次結晶粒子径のサイズや、微構造的特徴とは無関係に、磁壁は2次結晶粒子内部の至る所でピンニングされることになる。事実、観察される2次粒子径は磁区幅よりも、はるかに大きい。つまり、確認の意味で、再度述べれば、保磁力発現の源である磁壁のピンニングは1次結晶粒子と磁壁の相互作用で発生するのである。

さらに、この B 試料では、磁場印加により磁壁がそれまでの安定位置から脱出して、次の安定位置まで移動すると、磁場を取り除いても、磁壁は元の位置には戻らない。それは、安定位置から別の安定位置まで印加磁場により与えられたエネルギーで移動したのであるから、逆方向の磁場を印加されない限り、元の位置方向に戻るエネルギーが得られないからである。

一方、Nd-Fe-B 系焼結磁石である A 試料では、試料全体の微構造に広がる磁区構造の変化による着磁機構が、約 15kOe までの磁場印加で終了した後、より大きな印加磁場中で起こるピンニング様の着磁(残留部分は磁化にして、飽和磁化の約 20%分に相当する)機構は、あくまで微構造の結晶粒界と磁壁の相互作用で発生すると考えられる。すなわち、全体の約 80%の体積が単磁区状態に着磁された試料内で、所々に残存する未着磁部分(多磁区状態である可能性と、印加磁場と反対方向をとり続けている単磁区粒子の可能性)の最終段階での着磁機構は、粒界に存在する磁壁が、粒界から粒界へジャンプする機構で進行することが考えられる。このジャンプは、あえて「ピンニング」機構と理解すれば、磁壁が結晶粒界でピンニングされていることになるが、一方で、粒界部の磁壁が、次の粒界までジャンプするのであれば、それは、両粒界の挟まれた粒子群が単磁区粒子様の磁化反転を起こすとも理解できる。

すなわち、上述のような解釈の相違は、結晶粒子を主体とする微構造を基本として、磁石の磁化反転挙動を理解しようとするのか、それとも、粒子群にまたがり、広がることも考慮した磁区構造を主体に、磁化反転挙動を理解するのか、立場の違いにより、「ピンニング型」とも「核生成型」とも、両様に理解できることからくる。

Sm-Co 系磁石のピンニング挙動も、新規調製の Nd-Fe-B 系焼結磁石の最終着磁機構も、微構造的な「粒界」と「磁壁」の相互作用の帰結であると理解すれば、両試料ともピンニング機構が、現れることになる。ただし、後者試料では、その最終着磁段階にのみ発現するわけである。

一方、微構造的な 1 次及び 2 次結晶粒子構造の発生を Sm-Co 系磁石の特異的な現象と見て、2次結晶粒子内の至る所で磁壁がピンニング可能であることを、Nd-Fe-B 系焼結磁石との決定的な相違と認識すれば、後者の最終着磁機構は、同じ「粒界」と「磁壁」の相互作

用の帰結であっても、現象としては、結晶粒子群の単磁区様磁化反転が、その本体であると結論することになる。

### 4. まとめ

本グループでは、この報告書に記述した試料以外に、HDDR 法により調製した試料群、ナノ構造を有する試料群についても、同様に保磁力発現機構の相違についての研究を行っている。それらの一連の研究結果は、現在解析を継続中であり、近日中に報文などにまとめる予定である<sup>[4], [5]</sup>。本報告では、それらの研究でも、とくに緊急度高い試料群の比較検討結果のみを、以上のように論述したことを、申し述べて、本報告のまとめとする。

### 参考文献

- [1] 小林久理眞、高橋弘紀、「微細結晶粒子径 Nd-Fe-B 系焼結磁石の磁気異方性と保磁力の研究」東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター、平成 22 年度年次報告(平成 23 年 8 月刊) 77-80.
- [2] K. Kobayashi, T. Matsushita, K. Hayakawa and M. Sagawa, "Analysis of magnetization and demagnetization processes in Nd-Fe-B sintered magnets using the step method", *Journal of the Magnetism Society of Japan*, vol. 35, No.3, (2011) pp.185 - 193.
- [3] 宇根康裕、佐川真人、「結晶粒微細化による Nd-Fe-B 焼結磁石の高保磁力化」、日本金属学会誌、第 76 巻、第 1 号(2012) 12-16.
- [4] 小林久理眞、漆畑貴美子、宇根康弘、佐川真人、「Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力発現機構に及ぼす結晶磁気異方性、結晶粒子径、磁区サイズの影響」、*日本金属学会誌*、76 巻、1 号、(2012)、pp. 27-35. (和文論文)
- [5] K. Kobayashi, K. Urushibata, T. Matsushita, and T. Akiya, "The origin of unique initial magnetization curves in Dy-substituted  $(\text{Nd}_{1-x}, \text{Dy}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $x = 0-1$ ) sintered magnets", *J. Applied Physics*, 111, 023907 (2012) 5-pages, doi: 10.1063/1.3676209.