

Nd-Fe-B 系磁石における平均粒子径変化の保磁力に及ぼす影響の研究

Effects of average grain size on coercivity of Nd-Fe-B magnets

小林久理真¹, 高橋弘紀²

¹ 静岡理工大, ² 東北大・金研.

K. Kobayashi¹, and H. Takahashi²

¹ Faculty of Science and Technology, SIST

² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

年度当初の予定では、本グループにおけるこれまでの研究結果を踏まえて、Nd-Fe-B 系焼結磁石の結晶粒界における磁壁の安定性の解析を中心に研究する予定であった。具体的には、ナノ結晶磁石、HDDR 磁石粉体、焼結磁石と、結晶粒子径のナノサイズから 10 μm 近いサイズまでの広い範囲で異なる試料群と、それらの結晶粒界相（層）を変化させた一連の試料で、磁気異方性と保磁力の相関関係や、粒界層における磁壁の安定性を検討し、それらの磁石における保磁力変化の本質を明らかにする考えであった。

本年度の強磁場施設への実験出張の段階では、ナノ結晶磁石、HDDR 磁石粉体試料が入手できず。すでに検討してきたインターメタリックスの微細結晶 Nd-Fe-B 系焼結磁石と Dy 均質置換 (Nd, Dy)-Fe-B 系焼結、それに Sm-Co 系磁石（保磁力は 6, 15, 25 kOe の 3 水準）のみが手元にある試料群であった。そこで、本研究のテーマである Nd-Fe-B 系磁石の保磁力に微構造の影響、とくに結晶粒界における磁壁の安定性を明らかにするため、上記の試料群の磁化測定方法を、従来の本グループにおけるステップ法から、第 1 象限から第 2, 3 象限まで連続してマイナーループを測定する方法に改めて、保磁力発現機構と微構造の関係性を考察することにした。

インターメタリックスの微細結晶 Nd-Fe-B 系焼結磁石は、粒界層における磁壁の安定性が保磁力に明瞭に影響を与える典型的な試料である。また、Dy 均質添加ネオジム磁石は、無添加試料に比較して、はるかに強い単磁区粒子様着磁機構を示唆する試料群⁽¹⁾である。さらに、Sm-Co 焼結磁石は、周知の 1-5 析出相（1 次結晶微構造の粒界相に相当）における磁壁のピンニングが保磁力発現の原因であるとされる、典型的なピンニング型磁石である。したがって、以上の 3 試料の逐次最大印加磁場を増加させてのマイナーループ測定は、当初の研究課題の検討に適していると考えた。

2. 実験と結果

2-1. 試料

試料は、Sm-Co 系焼結磁石は保磁力が 6, 15, 21 kOe の 3 水準のもの、インターメタリックスの微細結晶 Nd-Fe-B 系焼結磁石は、アニール (700C で 2 時間) を施した高保磁力 Dy フリーネオジム磁石である。Dy

Table 1 Magnetic properties of the samples in this study.

	M_s /(emu/g)	M_r /(emu/g)	H_c / kOe	D_{AVE} / μm
SmCo-6kOe	102.2	99.7	5.9	34.2 ±11.4
SmCo-15kOe	109.6	100.8	14.8	51.5 ±20.1
SmCo-21kOe	115.3	106.9	20.9	52.5 ±22.5
Int-B	155.2	149.3	18.8	1.94 ±1.06
Dy_50%	106.7	96.8	40.9	8.94 ±2.45

均質添加試料では、着磁過程の比較検討にとって興味深い Dy50%置換 (Nd, Dy)-Fe-B 焼結磁石を用いた。

各試料の磁気特性は、Table1 に示した。Sm-Co 系焼結磁石の飽和磁化は、高保磁力試料ほど大きく、そのことは残留磁化でも同様であるので、減磁曲線の角形性は、ほぼ同様であると見なせる。保磁力は、試料調製時の目的値にある。光学顕微鏡による微構造観察から測定した結晶粒径は、34 μm から 53 μm で、透過型電子顕微鏡で観察されるような 50-100nm 程度の 1-5 相に取り囲まれた 2-17 相領域からなる 1 次結晶微構造よりもはるかに大きい。

インターメタリックスの微細結晶 Nd-Fe-B 系焼結磁石 (IntB) は、飽和磁化、角形性ともに良好で、通常のネオジム磁石と同等以上の物性値を示している。保磁力も 20 kOe 近い値で Dy フリーネオジム磁石としては高い。結晶粒径は 2 μm 以下で、微細である。一方、本研究で比較検討用に測定した Dy50%置換 (Nd, Dy)-Fe-B 焼結磁石は、40 kOe 程度の大きな保磁力を示す。飽和磁化は Dy 置換量に比例して低下している⁽¹⁾。結晶粒径約 9 μm である。

2-2. マイナーループの測定方法と結果

本研究においては、印加磁場を漸次大きくしたマイナーループを多数測定した。通常の本グループ独自のステップ法測定とは異なり、ヒステリシス曲線の第 1 象限 (1Q) の + 方向へ一定磁場印加後、第 2, 3 象限 (2, 3Q) の - 方向へも同様の磁場を印加するマイナーループを多数測定した。このような測定では、+ 方向印加時の着磁挙動と、それで着磁された部分の減磁挙動を連続して観察することになる。

2-2-1. Sm-Co 焼結磁石の結果

Fig. 1 と Fig. 2 は、Sm-Co 系焼結磁石の保磁力 15 k

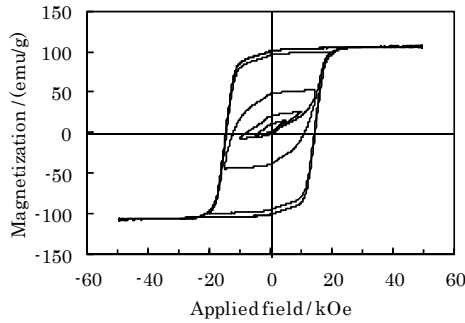


Fig. 1 Minor loop hysteresis of SmCo-15kOe sample.

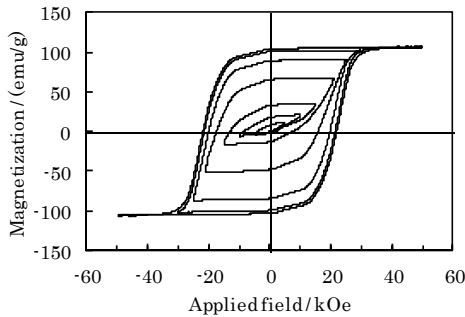


Fig. 2 Minor loop hysteresis of SmCo-21kOe sample

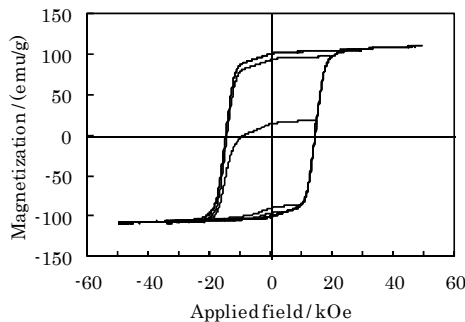


Fig. 3 Magnetic reversal in once magnetized SmCo-15kOe sample.

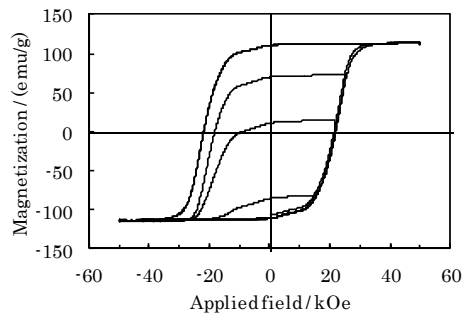


Fig. 4 Magnetic reversal in once magnetized SmCo-21kOe sample.

0e と 21 kOe の試料のマイナーループ測定結果である。初磁化の比較的小さな印加磁場で発生した小さな磁化は、ただちにほぼ同程度の残留磁化を発生して、2,3Q でも、小さな保磁力を発現する。印加磁場を漸次増加させて同様のヒステリシス曲線を測定すると、最大印加磁場の増加につれて、保磁力も増加していく。これらの試料では、印加磁場の増加につれて1Qにおける磁化は増加する。また、初磁化曲線に相当する1Qにおける磁化は、S字形の増加曲線を示し、これは通常のピンニング型保磁力発現機構の磁石の典型的磁化曲線であると解釈できる。初めから、磁壁の可逆運動は見られず、そのことは磁壁が印加磁場により移動すると、移動した位置で安定化され、運動しないと理解できる。上記の現象は、一度50kOeの磁場印加で逆方向に着磁された Sm-Co-15kOe 試料と Sm-Co-21kOe 試料の Fig. 3 及び Fig. 4 に示した逆方向への磁化反転挙動も現れる。すなわち、両図に示した逆方向 (2,3Q から1Q方向)への磁化反転で明らかなのは、一旦着磁された両試料に着磁とは逆方向の磁場を印加すると、磁化反転に相当すると解釈できる磁化変化が起こり、その磁場から、印加磁場方向を逆転させて、マイナーループを描かせて再び着磁を行うと、ほぼ+方向(1Q)の印加磁場と同様の+方向(3Q)の印加磁場で、元の方向に着磁される。つまり、磁壁を移動させるのに必要な磁場は、順方向でも逆方向でもほぼ同じであることが理解できる。

2-2-2. IntB 試料の結果

インターメタリックス社製の IntB 試料で同様の測定を行うと、着磁過程のマイナーループは Sm-Co 磁石とは全く異なる様相を示す。Fig. 5 に示すように、印加磁場が試料の反磁場(約 5 kOe)に達するまで保磁力は小さい。ただし、Fig. 5 に示した測定結果は、測定前に装置に残留した磁場によると考えられる約 50emu/g の+方向磁化からマイナーループが始まる。

印加磁場が 10 kOe を超えると保磁力が発生するが、その保磁力は Sm-Co 系磁石試料の場合とは異なり、試料全体が着磁された場合の保磁力に近い。すなわち、Sm-Co 系磁石試料では、印加磁場で移動した磁壁は、逆方向に同程度の磁場を印加されると再移動するのに対し、IntB 試料では、着磁された部分は着磁時の印加磁場とは無関係に、同様の保磁力を有すると考えられる。このことは、Fig. 6 に示す一旦着磁後の+方向印加磁場下の減磁挙動でも明らかである。

再度説明すると、この Fig. 6 に結果を示した測定では、ヒステリシス曲線の+方向に一度 50 kOe の磁場を印加して、その後+方向への印加磁場を段階的に増加させてループを測定する。各ループで-方向 50 kOe の磁場を印加し直しているため、同じ磁化状態からの+方向への磁化反転挙動が観察される。

Fig. 6 の結果は、Sm-Co 系磁石についての同様の測定結果である Fig. 3 及び4と比較すると、特徴が明確に理解できる。たとえば、Fig. 6 の約 +20 kOe の磁場ま

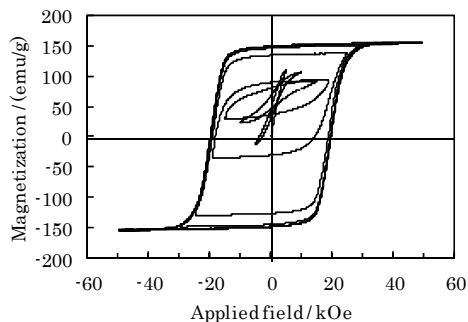


Fig. 5 Minor loop hysteresis in the IntB sample.

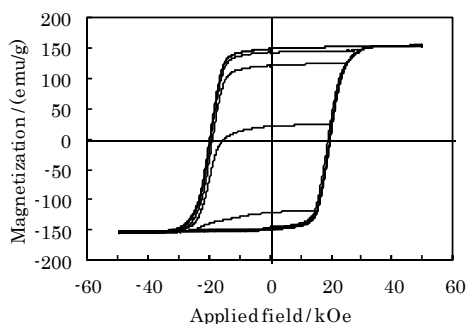


Fig. 6 Magnetic reversal in once magnetized IntB sample.

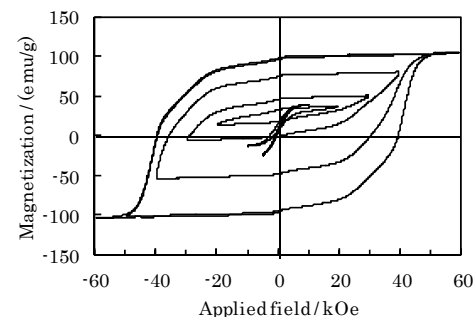


Fig. 7 Minor loop hysteresis in the Dy-50% sample.

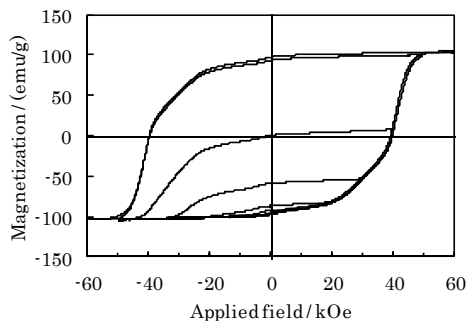


Fig. 8 Magnetic reversal in once magnetized Dy-50% sample.

で印加した場合、一方向に磁場を印加し直したループでは、最終的に+50 kOe を印加した場合の磁化曲線にほぼ重なってくる。このことは、Fig. 4 の Sm-Co-21kOe 試料の場合と明瞭に異なる。すなわち、Fig. 4 では、約+20 kOe の磁場まで印加した場合、一方向に磁場を印加し直したループでは、試料全体に+50 kOe を印加した場合の磁化曲線とは、明らかに異なり、保磁力も小さい。

2-2-3. Dy50%均質置換焼結磁石の結果

この試料は、本研究における他の試料よりも保磁力が大きいので、Fig. 7 に示すマイナーループ曲線の測定結果は、見かけ上、他の試料のそれと大きく異なる。しかも、Fig. 7 に示した測定では、この測定の前に、試料のc軸に垂直方向に約100 kOeの大きな磁場を印加した。すなわち、試料内部は+と-方向に着磁された多くの粒子群と、限定された未着磁領域により構成されている。すなわち、+方向への印加磁場が小さい場合、明瞭な磁壁運動が見られるのは、未着磁領域の多磁区構造領域内の磁壁運動からくる⁽¹⁾。そのような初期の磁壁運動が観察される点は、IntB 試料と類似している。また、それ以上の印加磁場下では、着磁時の印加磁場相当の保磁力が発現しているが、その領域のマイナーループは、ちょうど IntB 試料と Sm-Co 試料の中間的な印象で、この点はさらに検討が必要である。

Fig. 8 に示した、一度50 kOe の磁場を印加して、その後+方向への印加磁場を段階的に増加させてループを測定(各ループごとに一方向50 kOe の磁場を印加し直している)では、この試料の挙動は、どちらかといえば Sm-Co 系磁石のそれに類似している。

3. 考察

本研究テーマの提案に至る最近の研究と、現在の本グループの保磁力発現機構に関する問題意識では、従来の永久磁石の保磁力発現機構の考察に用いられてきた「(磁化反転)核生成型」と「(磁壁の)ピンニング型」という分類自体に疑問が生じている。

すなわち、前者では磁気異方性(磁場)が増加すれば、磁化反転核の生成は困難になり、保磁力は増加するはずで、これは実験的にもよく観察される事実である。一方、磁壁の運動が何らかの理由で難しくなれば、Sm-Co 系磁石で見られるように、やはり保磁力が増加する。これも本報告も含めて、よく観察されることである。

ところが、本研究における IntB 試料のように、従来「核生成型」に分類されてきた Nd-Fe-B 系焼結磁石でありながら、着磁機構の後半に、「ピンニング型」に類似の着磁挙動を示す永久磁石が出現し、それが高保磁力発現の原因になることも示唆されてきた。すなわち、従来の保磁力発現機構の分類方法が、変更を余儀なくされつつある。

以上の現状認識に立って本研究の結果を見直す。

第1に、Fig. 1 から Fig. 4 に示した測定結果から、Sm-Co 系焼結磁石では、試料の反磁場以下の小さな印

加磁場においても、印加磁場で移動する磁壁は保磁力を発生させ、磁壁の可逆的な運動は観察されない。つまり、一旦ある位置に移動した磁壁は、それに相当する逆方向磁場を印加して、はじめて運動する。ある意味で、磁壁はあらゆる位置で安定化され得て、単にその安定化の度合い(印加磁場に相当)が、分布を持っている。本研究におけるマイナーループ測定と、一旦50kOe印加で着磁して磁化反転挙動を見る測定の両方で、上述のことが確認できる。

ところが、IntB 試料と Dy 50%均質置換ネオジム磁石試料では、Fig. 5 から Fig. 8 に示したように、試料の反磁場以下で着磁されて保磁力を発生する部分は、極めて少ない。すなわち、反磁場以下の印加磁場で測定されたマイナーループは、保磁力が小さく、磁壁運動で構成される磁化変化を示す。ところが、試料全体が一旦磁化される、反磁場以上の印加磁場のマイナーループは、保磁力を発生する。つまり、全体が一応磁化される状態を経て、初めて着磁される部分が生じる。つまり、磁場印加について可逆的に運動できる磁壁は、熱消磁状態で支配的に存在するわけである。

以上の観察結果は、試料内部の磁区構造(これは、永久磁石全般の熱消磁状態で存在する)における磁壁が、ある位置で安定化される程度が、「ピンニング型」磁石では「強く」、核生成型磁石では「弱い」、ということの意味していると理解できる。それでは、本研究における IntB 試料や Dy 50%置換試料では、熱消磁状態では安定化が弱かった磁壁が、なぜ着磁過程の終盤に「強い」安定化に変化するのでしょうか。

IntB 試料や Dy 50%置換試料では、試料に磁場が印加され着磁が進行した後、着磁過程の終盤で未着磁状態のまま残留する部分は、いくつかの特徴を持つと考えられる。以下に2点列挙してみる。

- (1) 結晶粒子または粒子集団が構成する未着磁領域は比較的大きな局所反磁場を有している。
- (2) 周囲の着磁された領域(粒子群)から、印加磁場方向の磁場を受ける。

第1点(1)について考える。着磁過程の終盤まで着磁されないのであるから、局所反磁場が大きな領域が未着磁で残留しているのであろうと考えたい。しかし、実は必ずしもそうではない。これまでの研究で、IntB 試料について、最終段階に着磁される部分は、多磁区状態には戻らないことが明らかである。すなわち、ある意味で印加磁場と反対方向の磁気モーメントをもつ単磁区領域が残存しているのである。また、着磁領域と未着磁領域の境界に存在する磁壁は、結晶粒界に安定化されて存在している。このような現象が起こる背景には、結晶粒径が小さく、平均磁区幅の2倍程度となり、1つの磁区の端部の2つの磁壁のどちらかが、必ず結晶粒界に存在する事実があると推定される。

第2点(2)について考えると、着磁過程の終盤では、未着磁領域の周囲には、磁場印加方向に着磁された

領域が多く存在する。つまり、周囲を印加磁場下で安定な方向を向く、多くの磁石が取り囲んでいると考えられる。それらは、未着磁部分の磁化反転を促進する働きをすると考えられる。このような磁場は、着磁過程の終盤の磁化機構で、未着磁残存領域の協同現象的磁化反転に大きく影響すると考えられる。

4. まとめ

IntB 試料に代表される微細結晶粒子磁石では、すでに報告した特異な着磁機構が見られる⁽²⁾。その特異な着磁機構が粒界と磁壁の相互作用から出現すると考えられるが、本研究のマイナーループ測定から、その機構が少なくとも Sm-Co 系焼結磁石におけるような磁壁のピンニングによるものではない、という結論を得た。すなわち、Sm-Co 系焼結磁石における磁壁のピンニングは+と-方向の印加磁場の逆転について対称的に起こる。すなわち、大きな磁場下で着磁された部分は、大きな保磁力を有する。それに対して、IntB 試料の場合は、着磁された部分が、常に、同様の保磁力を有している可能性が高い。

総合的には、Dy 均質置換試料の着減磁機構との比較など、まだまだ検討すべき課題が多いが、Sm-Co 系焼結磁石と Int 試料だけの比較でも、類似点と相違点の混在する複雑な関係が見られ、検討を継続する必要性を強く感じる。

参考文献

- [1] K. Kobayashi, K. Urushibata, T. Matsushita, and T. Akiya, "The origin of unique initial magnetization curves in Dy-substituted $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($x=0\sim 1$) sintered magnets", J. Applied Physics, vol.111, Num.2, 023907 (2012).
- [2] 小林久理眞、高橋弘紀、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)、pp. 77-79(平成23年8月)