

Nd-Fe-B 系焼結磁石の磁気異方性と保磁力の研究

Research of magnetic anisotropy and coercivity in Nd-Fe-B sintered magnets

静岡理工大・理工 小林久理眞
 東北大・金研 小山佳一

K. Kobayashi¹, K. Koyama²

¹, Department of Materials and Life Science, Shizuoka Institute of Science and Technology

² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

地球の環境問題が深刻化するにつれ、次世代輸送手段として電気自動車(EV)やハイブリッドカー(HV)が重要視されている。その部品のうち、駆動モータの回転力を発現するための永久磁石として Nd-Fe-B 系焼結磁石が注目されている。エンジンルーム内の 200-250°C の高温下で使用されるため、保磁力を大きくする必要から Dy が添加されている。Dy 約 10wt.% 添加で、室温の保磁力は 30kOe 程度まで増加する。しかし、この重要な添加元素である Dy を Nd に置換した(Nd,Dy)₂Fe₁₄B 系焼結磁石の物性値を系統的に測定した研究は、以外に少ない。そこで、本研究は同系焼結磁石の結晶磁気異方性に注目して測定、解析を行った。

なお、多結晶、高配向性焼結磁石について行った一連の測定で、当初予想もしなかった特異なピンニング挙動(磁壁のピンニングであるのかどうかは、本文に論じる)が観察されたので、これについても報告する。

2. 実験と結果

2-1. 試料

試料は(Dy_xNd_{1-x})₂Fe₁₄B 組成で、x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 とした5水準のDy量でS社に依頼して調製した。なお、原料及び工程処理起源の微量不純物も含有する。焼結体試料はほぼ真密度に近く、試料形状は 5 × 5 × 6mm で、長軸方向が結晶c軸方向である。困難軸方向の磁化曲線から判断すると、結晶粒子の配向は良好で、結晶c軸の分散角(θ)は θ=10-12° と見積られる。なお、組成は試料全体で均質である。

2-2. 磁気測定方法と結果

通常のVSM装置を強磁場発生装置に装着し、プログラム制御で測定を行った。なお、測定時には本グループが開発した各象限内で漸次最大印加磁場を増加させつつ(通常+1kOeごと)、多数のマイナーループを得る測定方法(「ステップ法」と呼んでいる)を用いた。この方法では、各最大磁場印加下の磁化と、そのループの残留磁化から、着磁された部分の体積と、磁壁運動による磁化を分離することで、試料内の結晶粒子(または「粒子群」)を単磁区粒子(SDG)、多磁区粒子(MDG)と、熱消磁時には多磁区状態にあり、最終的には着磁されて単磁区化する粒子群(着磁可能な多磁区粒子(SMDG))に分類できる。

以上の測定で、飽和磁化(5T着磁後)(*Ms*)、残留磁化(5T着磁後)(*Mr*)、保磁力(*Hc*)、角型比(*Ms/Mr*)

を求められる。また、上述のSMDGの磁壁運動の最大磁化(通常の熱消磁状態からの第1象限着磁時には飽和磁化の約 70vol.%ほど)に対する、第 2, 3 象限での磁壁(一旦着磁された後、再度多磁区化した領域内で発生すると考えている)運動による最大磁化の比(**RDWM**: (%表示)再生成磁壁運動)を求めることもできる。それらの測定値はまとめて Table1 に示した。

Table 1. Magnetic properties of the samples in this study

Dy/R-%	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (kOe)	RDWM (%)	K1 (MJ/m ³)	Ha (MA/m)	Mr/Ms	K1/Js
0.0000	155.70	138.20	7.9300	74.200	3.4700	5.7700	0.88800	2.3337
25.000	130.80	117.30	21.940	12.400	6.5700	8.6800	0.89700	5.2596
50.000	106.70	96.700	40.890	9.7000	6.2900	10.190	0.90600	6.1728
75.000	84.200	76.300	44.050	27.300	6.3400	13.020	0.90600	7.8845
100.00	64.700	55.500	47.790	14.400	4.9800	13.300	0.85800	8.0598

2-3. 結晶磁気異方性の測定と結果

結晶磁気異方性を測定、解析するために、熱消磁状態にある5種類の試料の困難磁化方向に磁場を印加して、磁化曲線を個別に測定した。得られた磁化曲線の各印加磁場(*H_{appl}*)下の発生磁化(*J(H_{appl})*)の測定値に対し、Sucksmith-Thompsonの方法⁽¹⁾を適用して、各印加磁場時の(*J(H_{appl})*²値(x軸)に対して(*H_{appl}/J(H_{appl})*)値(y軸)をデータから計算してプロットした。そのようにして得られる1次直線(y = ax + b)のb値(切片)から結晶磁気異方性定数(**K₁**)を求めた。さらに、得られた飽和磁化(*Ms*)と結晶磁気異方性定数(**K₁**)から、磁気異方性磁場(**Ha**)も算出し、Table1に示した。

2-4. 結晶磁気異方性測定時に見られた特異な磁化挙動におけるピンニング挙動

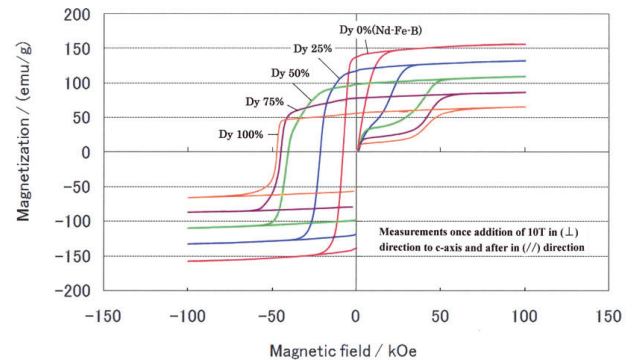


Fig.1 Initial magnetization curves of the samples after applying 10T in the ⊥ direction to c-axis.

Fig.1に示すのは、本研究のための結晶磁気異方性測定時に見られる、初磁化時の特殊なピンニング挙動である。ピンニング挙動とは一般的に磁壁運動に対する「ピン留め効果」のことを呼ぶ。ここで観察されたそれは、後述のように必ずしも磁壁の運動性と直接は結びついていないかも知れない。しかし、データとしては大変興味深い現象であるので、現象の内容を解説する。

先述の Sucksmith-Thompson の方法による結晶磁気異方性因子の測定データ取得時、熱消磁状態の各試料の磁化困難軸(c軸と垂直方向)に 10Tまでの磁場を印加し磁化測定を行い、その後磁化容易軸(c軸)方向に磁化測定を行った。その際、Fig.1に示した非常に大きな見かけ上はピンニング挙動と見られる磁化挙動が確認できた。

Nd100%試料では、そのような挙動は観察されず、Dy添加量が増加するにつれて、ピンニング的磁化挙動は顕著になり、Dy100%試料では、3.5- 4.0T 付近まで、磁化増加は初磁化の磁壁運動と見られる M_s の 20%程度の磁化で留まり、増加しない。このような磁化挙動は通常は磁壁運動がピン留めされる「ピンニング挙動」と認識されるが、現象の内容の詳細な解釈は後述する。

ただし、十分に注意すべき点は、上述の現象は熱消磁状態のDy添加試料に、初めから容易磁化方向の磁化曲線測定を行う場合には現われないことである。その場合は、通常の急速な磁化増加が見られる。

3. 考察

3-1. 飽和磁化と保磁力について

本研究において検討した試料群の飽和磁化と保磁力の Dy 添加量依存性を Fig.2 にまとめて示す。

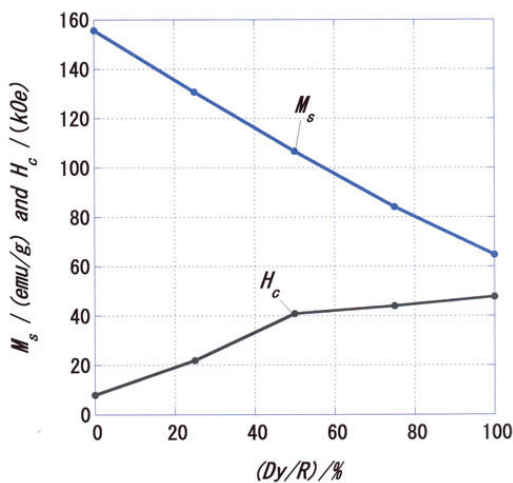


Fig.2. Relations between the Dy addition(%) and H_c , and M_s .

図示したとおり、Dy添加量の増加は、飽和磁化(M_s)の減少と保磁力(H_c)の増加をもたらす。飽和磁化の低下の原因としては、通常の報告^{(2), (3)}にあるように、重希土類元素に分類される Dy 原子の磁気モーメントが反強磁性的に Fe 原子(副格子)の磁気モーメントと結合して

いると理解できる。Dy添加量と飽和磁化は反比例関係にあり、本研究の試料全部でその関係は一樣に成立している。一方、保磁力については、Dy50%置換までは比較的急激に増加(H_c 0.66kOe / Dy%)する。しかし、50%以上では 100%との相違は H_c の 20%程度に留まり、増加率も小さくなる(H_c 0.14kOe / Dy%)。

3-2. 結晶磁気異方性と保磁力について

通常、理想結晶について磁化反転核発生磁場は、臨界磁場と呼ばれて、以下の式で計算される。

$$H_c = 2K_u (=K_1) / J_s \quad (1)$$

この異方性定数に本測定から求めた K_1 と M_s (Tに換算して J_s)を代入すると、Fig.3のような相関関係がある。

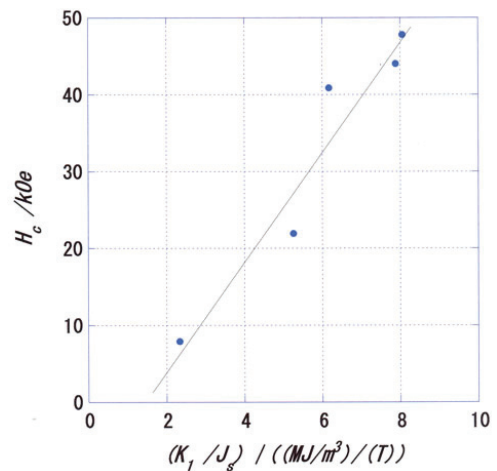


Fig.3 Obtained relationship between H_c and K_1/J_s in the Dy added samples in this study

Fig.3から、 K_1/J_s に対する H_c の関係では、5種類の試料について、ほぼ直線的な相関が認められる。すなわち、Dy50%添加までは、飽和磁化の低下と結晶磁気異方性定数の低下は、ほぼ比例しているが、Dy50%以上の添加試料では、 K_1 因子の変化は Dy 添加量の増加に対して小さいと理解できる。

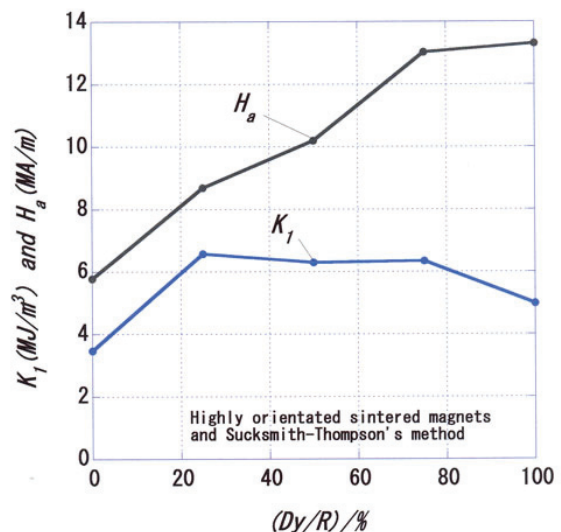


Fig.4. Relations between the Dy addition (%) and H_a , and K_1 .

以上の議論に対応する K_1 因子の実測値を Fig.4に示す。同図には、 K_1 因子と J_s の測定値を用いて算出した H_a (異方性磁場)値も示す。 H_a は Dy 添加量の増加につれて単調に増加するが、 K_1 因子は25%から75%添加でほぼ一定値を示し、100%添加(Dy-Fe-B 組成)では、むしろ低下する結果となった。

3-3. Dy 添加 Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力発現機構について

以上の実測値に基づく解析結果より、Dy 添加 Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力発現機構は典型的な「核生成型」であることが理解される。そのことは、他の測定からも推測されることである。

ところで、式(1)は通常、保磁力が臨界磁場と同形で表現できる場合に成立すると理解できる。結晶磁気異方性が K_1 因子として、Nd-Fe-B 系磁石とほぼ同じ 5MJ/m^3 の Dy100%試料で、保磁力が Nd-Fe-B 系磁石の7倍程度となる理由は、飽和磁化の減少を考慮に入れて、異方性磁場(ここでは臨界磁場)が Nd-Fe-B 系(Dy0%)磁石の約 2.3 倍となることに起因すると理解するべきである。

単純に考えれば、上述の事実を解釈するには、Dy100%試料の飽和磁化がNd100%試料の 42%程度であることと、概念的な「活性化体積」に相当する磁化反転単位が、Dy100%試料の方が若干大きいとすれば説明できるが、この点は今後の検討課題である。

3-4. Dy 添加 Nd-Fe-B 系焼結磁石における特異なピンニング(様)初磁化挙動について

Dy 添加 Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力発現機構は典型的な核生成型であろうと論じた直後に、特異なピンニング挙動と続けると、論理的矛盾と感ぜられるであろう。しかし、Fig.1に示した磁化曲線は興味深いことに、教科書的には典型的な(磁壁の)ピンニング現象である。以下にこのような現象が起こる原因について考察する。

上述の現象が発現したのは、熱消磁状態試料の困難磁化方向に初めに大きな(10T 程度)磁場を印加して、それに続き、容易磁化方向の測定を開始した場合である。先述のように、熱消磁状態からの初磁化時に、はじめから容易磁化方向に磁化曲線測定を行うと、通常の磁壁運動にともなう急速な磁化増加を示す初磁化曲線が現われ、本報告で注目するような擬似ピンニング挙動は起こらない。これは、Dy添加量にかかわらず共通の結果である。したがって、Fig.1の特異なピンニング挙動は、初磁化時に困難磁化方向に 10T 程度の磁場を印加した結果、Dy添加試料群で発現する。

本研究で用いた5種類の試料は、結晶粒子群の比較的良好なc軸配向試料である。c軸の分散角は先述のように $\theta = 10\text{--}12^\circ$ と見積られる。Fig.5に模式的に示したように、このc軸分散角を有する試料の困難磁化方向に10Tの磁場を印加すると、有効磁場として約1.7Tが働く。この磁場は、結晶粒子群のかなりの部分を着磁するのに十分な大きさである。まして、この場合の結晶粒子の着磁機構は磁壁幅増加にともなう特異な機構の部

分が大きいと考えられる⁽⁴⁾。ただし、c軸の分散角は空間対称的に存在するであろうから、着磁される方向は、Fig.5で見れば、上下で同じ確率である。

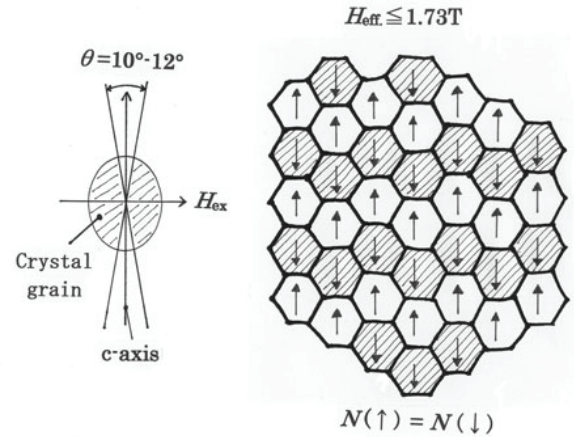


Fig.5. Schematic representation of the magnetization process with applying magnetic field into the \perp direction for c-axis of the samples.

したがって、熱消磁状態の試料の困難磁化方向(c軸に垂直方向)に大きな磁場を印加後の試料は、理想化すれば上下に等確率に単磁区化(着磁)された結晶粒子群から成り立っている。もちろん、発生する残留磁化は理想的にはゼロ($M_r = 0$)である。

Fig.1に示した測定では、このような状態にあるDy添加 Nd-Fe-B 系焼結磁石を磁化容易軸方向にセット直して、磁化曲線を測定したのである。模式的に表示すれば測定は Fig.6のような内容である。

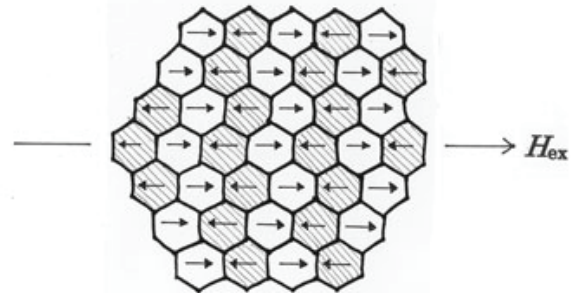


Fig.6. Schematic model of the application of magnetic field to the magnetized samples in this study.

着磁磁場は先述のように 1.7T 程度であるので、磁場印加された試料が完全に Fig.6のような理想的状態にあるとは考え難い。当然、不完全な着磁状態にあり磁区構造が残存する領域や、個々の結晶粒子で考えても着磁(磁壁の粒子外への排除)は不十分なものも存在している。それは Fig.1の各試料の初磁化曲線が磁壁の速やかな運動と、ピンニング様挙動が混在していることから十分に推察される。しかしながら、現象の基本的モデルとして Fig.6は意味があると考えられる。

同図様子にある試料で、Fig.1に相当する測定の右方

向磁場を印加して行くと、左向きに着磁されている粒子は、その保磁力(磁化反転磁場)までは、左向きを維持し、印加磁場が保磁力に達すると、右向きに磁化反転する。この現象を磁化曲線の変化に翻訳すれば、右向き印加磁場の初期には、磁化は発生せず、左右を向く磁気モーメントは打ち消し合ってゼロ磁化状態を保つことになる。続いて、印加磁場が粒子群の保磁力に達し始めると、右向きに磁化反転した粒子群分の磁化が発生する。この様子が、Fig.1のようなピンニング様磁化曲線を示す原因であると説明できる。

ただし、磁化反転が結晶粒子群(集団)で発生して、進行していく場合、その様子は、ある意味では結晶粒界に存在する磁壁(集団表面を形成する)が瞬間的に次の安定位置まで飛ぶ(バルクハウゼンジャンプ)ことを意味するので、これは磁壁のピンニングがはずれることと内容的には区別できない。すなわち、そのような解釈に立てば、確かにFig.1の挙動は磁壁のピンニングによるものだと理解してもよいことになる。

いずれにしても、Dy添加により $(Dy_x, Nd_{1-x})_2Fe_{14}B$ 系焼結磁石は、試料の結晶粒子群が単磁区化される傾向が顕著になることが確認できた。これは、磁壁エネルギーが、 $\gamma = \sqrt{AK}$ (ここで A は交換スティッフネス係数、 K は磁気異方性定数である)で表示されるとすれば、Dy添加につれて K が増大して、磁壁エネルギーが増加して、その結果、磁区幅が広くなることと相関することも理解できる⁽⁴⁾。

4. 結論

Dy添加 Nd-Fe-B系焼結磁石について、Dy組成を0%から100%まで変化させた試料で比較的良好な結晶c軸配向を有する試料群を調製して、各種磁気特性の測定と磁化過程の解析を行った。その結果、結晶磁気異方性定数(K_1)については、Nd100%とDy100%試料ではほぼ 5MJ/m^3 で同等となるが、磁気異方性磁場(H_a)としてはDy添加量とともに増加し、Dy100%試料ではNd100%試料の約2.3倍となるが、試料の保磁力は約7倍になることが確認された。

また、初磁化時に困難磁化方向に10T程度の大きな磁場を印加し、続けて容易磁化方向の磁化曲線を測定すると、見かけ上非常に明瞭なピンニング挙動が観測された。これは、試料の結晶粒子群の単磁区化される傾向が強くなったことで説明できる。これは、Dy添加で結晶磁気異方性定数が増大し、それが磁壁エネルギーの増加に結びつくことで、磁区幅の増加をもらすこととも相関関係を持つと考えられる。

5. 謝辞

本研究の遂行において、実験実施とデータ解析の両面に深く関与いただきました東北大学未来科学技術共同研究センター(NICHE)助教の秋屋貴博博士及び、静岡理工科大学技術員の漆畑貴美子氏に感謝致します。

参考文献

- [1] W. Sucksmith and J. E. Thompson, Proc. R. Soc. London, Ser. A 225, (1954) pp.362-375.
- [2] K. H. J. Buschow, *Ferro-magnetic Materials* (A handbook on the properties of magnetically ordered substances, eds. E. P. Wohlfarth and K. H. J. Buschow), vol.4 Chapter 1 (North-Holland), p.20-21.
- [3] 俵好夫、大橋健、*希土類永久磁石* (森北出版(株))(1999)、p.51.
- [4] K. Kobayashi, S. Sakamoto, T. Matsushita, K. Hayakawa, M. Sagawa, Proc. of 20th Inter. Workshop on REPM, (2008), pp.138-143.