

強磁場プロセスによる高保磁力希土類永久磁石材料の開発 Development of high-coercivity rare-earth permanent magnets by high-magnetic-field process

東北大・NICHe

秋屋 貴博

山形大・工 / 東北大・NICHe

加藤 宏朗

東北大・金研

小山 佳一

T. Akiya^A, H. Kato^{A,B}, K. Koyama^C

^A New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University

^B Department of Applied Mathematics and Physics, Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University

^C Institute for Materials Research, Tohoku University

1. 緒言

Nd-Fe-B 系焼結磁石は、現在世界最強のハード磁性材料であり、電気自動車用モーターをはじめとする各種モーターへ応用されている。しかし、Curie 温度が比較的低いという欠点があり、高温特性保持のために重希土類元素である Dy を置換元素として用いることが不可欠である。ところが、Dy は代表的なレアメタルの一種であり、Nd-Fe-B 系焼結磁石における省 Dy 使用化技術の開発が急務となっている。Nd-Fe-B 系焼結磁石の高温特性は、室温における保磁力を上昇させることで向上でき、また保磁力の値は焼結体の微細構造に強く影響を受けていると考えられている。そこで本研究では、強磁場プロセッシングによって Nd-Fe-B 系焼結磁石の微細構造を最適化し、高保磁力化の指針を得ることを目的としている。最近、Cu を添加した Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力が、Nd-Cu 相の共晶温度近傍で熱処理を行ったとき最大値をとることがわかった [1]。またその温度近傍で強磁場中熱処理を行った場合、さらに保磁力が上昇することも報告してきた [1]。しかし、強磁場熱処理の効果につい

ては不明な点が多く、微細構造解析からのアプローチ [2] も行っているが、まだ詳細はわかっていない。

そこで、今回は Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力の最大値と関係があると思われる Nd-Cu 相の共晶温度が磁場環境で変化するかについて着目し、ハード磁性体のための強磁場中 DTA (HF-DTA) 装置の設計・試作を行った。また、それを用いて観測した、Nd-Fe-B 系焼結磁石の DTA 曲線が磁場環境下でどのように変化したかについて報告する。

2. 実験方法

今回設計・試作した HF-DTA 装置の概略図を Fig. 1 に示す。強磁場中で用いられる一般的な DTA 装置 [3, 4] と大きく異なる点は、①比較的大きな磁化率を有するバルク試料が磁場中で動かないように、両端から挿入した熱電対を用いて試料の固定を行っていること、②酸化を避けるために試料空間の真空引きが可能なことである。熱電対は、シース外径 3.2 mmφ で比較的応答の速い接地型を用い、1000°C まで測定可能な R 型、および 700°C ま

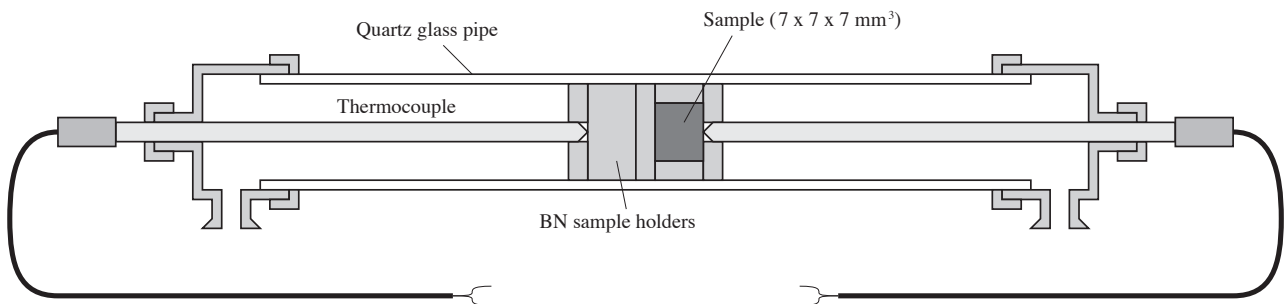


Fig. 1 Schematic illustration of newly-designed high-field DTA (HF-DTA) system for sintered Nd-Fe-B magnets.

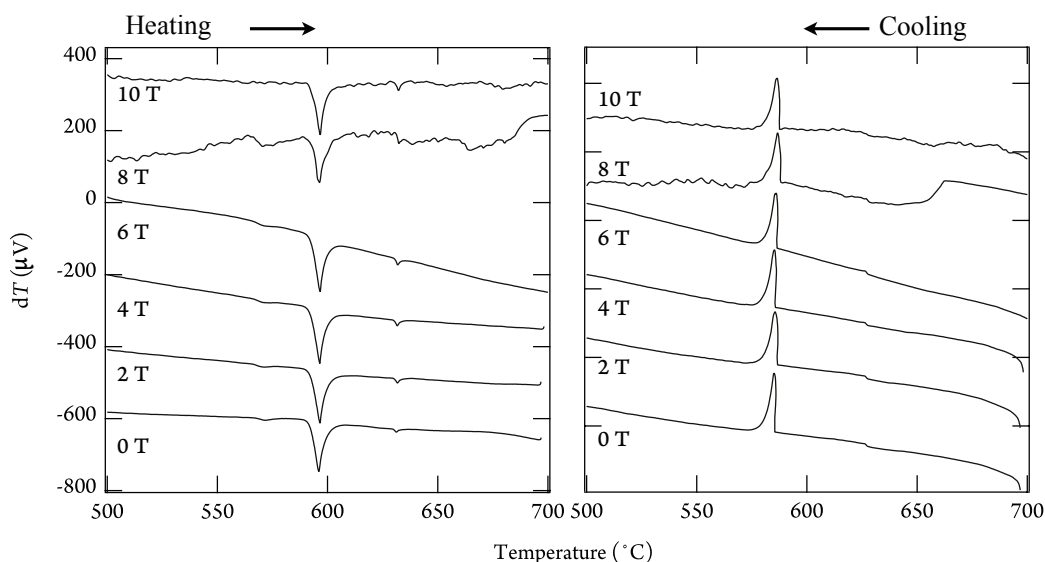


Fig. 2 Test-run results of DTA signals for Al-Cu alloy recorded by designed HF-DTA system.

での範囲で用いることができ、R型の8倍程度の熱起電力を有するE型を用いた。参照試料には、熱的に安定なBNを用いた。熱電対の起電力はナノボルトメータを用いて測定し、その差をDTAのシグナルとした。このシステムを電気炉中に設置し、さらに超伝導マグネットへ挿入した。

実験に用いた試料は、Cuを0.13%添加したNd-Fe-B系焼結磁石であり、DSCを用いた熱分析によって475°C付近に大きなピークが観測されているものを用いた。HF-DTA測定は、印加磁場の大きさを0, 2, 4, 6, 8, 10 Tと段階的に変化させながら、各磁場で昇温、冷却を繰り返し行った。

3. 結果と考察

この章では、まず試作したHF-DTA装置が正常に動作することを確認することを目的として、Al-Cu合金を用いてテストを行った結果について述べる。続いて、強磁場環境におけるNd-Cu相の共晶温度の変化について示し、本実験結果の考察について述べる。

3-1. Al-Cu合金のHF-DTA測定結果

試料は、50 μm厚のAlとCuフィルムを重ねたものを用いた。Al-Cu合金では、550°C以上でいくつかの共晶点や包晶点がある[5]。Fig. 2は、Al-Cu合金を用いて測定したHF-DTAの結果である。左図が昇温時、右図が冷却時の結果であり、磁場強度を0~10 Tまで2 Tづつ上げながら測定を繰り返した。昇温時には、570°C、590°C、および630°C付近に、

試料の吸熱に伴うピークが観測された。一方冷却時には、580°Cおよび630°C付近にピークが観測された。詳細なピークの同定については割愛するが、それぞれのピークは、磁場によって影響を受けていないことがわかる。また、8 T以上ではシグナルにノイズが重畳されていることがわかった。しかし、低磁場側で得られたDTA曲線に現れているピーク自身は強磁場領域でも変化していないことが、いずれも確認できる。以上のことから、今回試作したHF-DTA装置が正常に動作することを確認した。

3-2. 強磁場環境におけるNd-Cu相の共晶温度

Fig. 3に、Nd-Fe-B系焼結磁石試料を用いて測定したHF-DTAの結果を示す。いずれも一定の磁場中で600°Cまで加熱し、磁場を印加したまま冷却した時のDTA曲線である。0 Tにおいて、310°C付近および480°C付近に発熱に伴うピークが観測された。前者はNd₂Fe₁₄BのCurie温度、すなわち強磁性から常磁性への2次相転移に伴う磁気エントロピー変化に起因するものであり、後者はNd-Cu相の共晶温度であると推測される。印加磁場の上昇に伴い、Curie相転移のピークは高温側へ徐々に広がっていくことが観測された。これは、自発磁化がCurie温度T_cでゼロになるのに対して、有限磁場中での磁化はT_c以上まで値を持つことに対応している。一方、Nd-Cu相のピークについては磁場強度に対して、高磁場側でランダムな変化が観測されているが、系統的な変化は見られなかった。このような変化は、Nd-Cu相の凝固の際に、過冷却

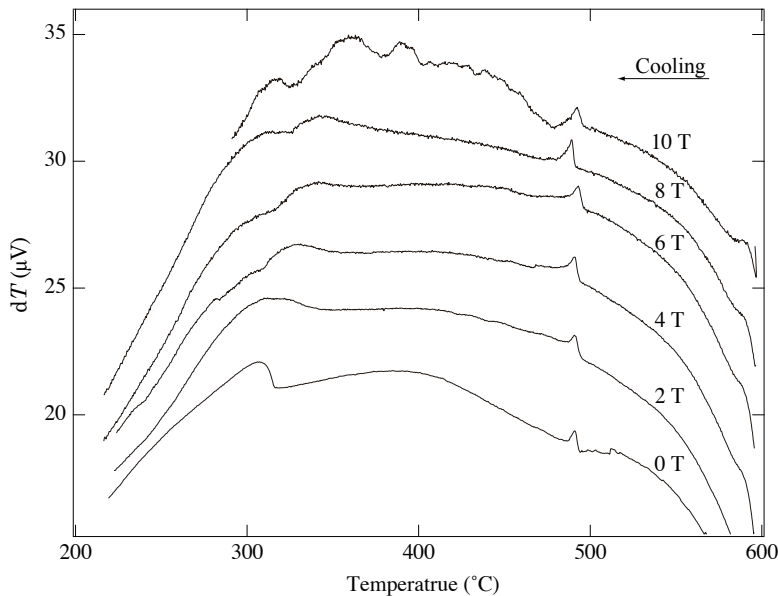


Fig. 3 HF-DTA curves for Cu-doped sintered Nd-Fe-B magnet.

状態を伴うと考えれば理解できる。一般に、強磁場環境下における一次の相転移温度は、磁場強度の二乗および相転移に伴うエンタルピーの変化量 ΔH の逆数に比例する [4, 6]。今回着目した Nd-Cu 相のピークについては、0.13% のごくわずかな Cu 添加量にもかかわらず、非常に明瞭なピークが観測されていることから、 ΔH 値は非常に大きいものと推測される。したがって、Nd-Cu 相の共晶温度に対する磁場の影響はそれほど大きくないと推測できる。

3-3. 考察

今回の強磁場 DTA 測定から、Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力と関係があると考えられる Nd-Cu 相の共晶温度は、磁場によってほぼ影響を受けないことが、実験的に示唆された。このことから、強磁場中熱処理による保磁力上昇の機構は、磁場環境によって Nd-Cu 相などの共晶温度が変化したためではなく、粒界における液相の凝固組織や形態などに、強磁場が影響したためであると考えられる。

また、微細構造観察によって、強磁場中熱処理で保磁力が上昇した試料では、粒界の幅が著しく厚くなっていることが報告されている [2]。したがって、今後は共晶温度近傍における、Nd-rich 粒界相の強磁場下での挙動を明らかにすることが必要である。

4. まとめと今後の課題

ハード磁性体のための強磁場中 DTA 装置の設計・試作を行い、強磁場環境でも通常の DTA とは遜色のない実験結果が得られることがわかった。今回着目した Cu 微量添加に起因する Nd-Cu 相の共晶温度については、磁場によってほぼ変化しないことがわかった。そのことから、Nd-Fe-B 系焼結磁石の強磁場中熱処理によって観測された保磁力の上昇は、液相の凝固組織などに強磁場が作用したためであることが示唆された。

次年度は、磁場勾配力を用いることで Nd-rich 粒界相のマクロな形態を変化させ、微細構造観察を通して、Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力の変化や現象について系統的な実験を行うことを計画している。

参考文献

- [1] T. Akiya, H. Kato, M. Sagawa, K. Koyama and T. Miyazaki: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **30**, 447-454 (2006).
- [2] W. F. Li, T. Ohkubo, T. Akiya, H. Kato and K. Hono: 第 32 回日本磁気学会学術講演概要集, 373 (2008).
- [3] S. Awaji, K. Watanabe and M. Motokawa: *J. Crys. Growth* **226**, 83-87 (2001).
- [4] C. Li, Z. Ren, W. Ren, K. Deng, G. Cao, Y. Zhong and Y. Wo: *Rev. Sci. Inst.* **80**, 073907-1-5 (2009).
- [5] T. B. Massalski *et al.*, "Binary Alloy Phase Diagrams", American Society for Metals (1986)
- [6] L. Valko and M. Valco: *IEEE Trans. Magn.* **30**, 1122-1123 (1994).