

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

Research of magnetic anisotropy and coercivity in the fine crystal grain Nd-Fe-B sintered magnets

静岡理工大・理工 小林久理眞

東北大・金研 高橋 弘紀

K. Kobayashi¹, K. Takahashi²

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

環境問題に関連して電気自動車(EV)やハイブリッドカー(HV)の市場が拡大している。その部品のうち、駆動モータ部材としての永久磁石、とくにNd-Fe-B系焼結磁石が注目されている。自動車のエンジンルーム内は200-250°Cの高温となるため、保磁力を大きくする必要があり。たとえば、Dy(ディスプロシウム)を約10wt.%添加すると、室温の保磁力は30kOe程度まで増加する。しかし、この重要なDy添加元素はいわゆるレアメタルであるため、資源供給に不安がある。そこで、添加成分に頼らぬ保磁力増加の手法として、結晶粒子径を微細化することが研究された⁽¹⁾。本稿では、インターメタリックス社により調製された、平均結晶粒子径が2μm以下の、微細粒子から構成されるDyフリー焼結磁石の、着磁及び減磁機構を、本グループ独自のステップ法で解析した結果を中心に報告する。

2. 実験と結果

2-1. 試料

試料はインターメタリックス社により調製されたNd-Fe-B系焼結磁石である。試料は出発粉体粒子径を1μm程度に微細化し、組成から酸素、炭素、窒素をできる限り除去した。焼結温度は1273K以下にして結晶粒子径成長を出来る限り抑制した。得られた焼結磁石はほぼ真密度に近く、試料形状は2×2×2mm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°程度と見積もられる。なお、組成は試料全体で均質で、希土類含有量はEDS分析では29-32wt.%である。

2-2. 磁気測定の方法と結果

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⁽²⁾。この方法では、本報告2-4節や引用文献中に詳しく説明したように、各最大磁場印加下の磁化($M(H_{\text{appl}})$)と、そのループの残留磁化(M_r)から、着磁された部分の体積と、磁壁運動による磁化変化($\Delta M = M(H_{\text{appl}}) - (M_r)$)を分離する。その手法で、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⁽²⁾。

以上の測定で、飽和磁化(5T着磁後)(M_s)、残留磁化(5T着磁後)(M_r)、保磁力(H_c)を求められる。また、単磁区粒子(SDG)の磁化(M_{SDG})、多磁区粒子(MDG)の磁化(M_{MDG})と、着磁可能な多磁区粒子(SMDG)の磁化(M_{SMDG})も、それぞれ分離して決定できる。それらの磁化値もTable 1に示す。上述のSMDGにおける磁壁運動の最大磁化(M_{SMDG}) (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(M_{RDWM})の比($M_{\text{RDWM}} / M_{\text{SMDG}}$: RDWMと呼び(%表示)再生成磁壁運動に対応する磁化比)を求めることもできる。それらの測定値はまとめてTable 1に示した。

Table 1. Magnetic properties of the samples in this study.

	A	B
M_s / (emu/g)	152.68	155.20
M_r / (emu/g)	149.21	149.25
H_c / kOe	16.68	18.83
K_1 / (MJ/m ³)	4.36	4.64
K_2 / (MJ/m ³)	1.49	1.55
H_a / (MA/m)	6.01	6.29
M_{MDG} / (emu/g)	3.46	6.05
(M_{MDG} / M_s) / (%)	(2.27)	(3.90)
M_{SDG} / (emu/g)	87.76	87.42
(M_{SDG} / M_s) / (%)	(57.48)	(56.33)
M_{SMDG} / (emu/g)	61.45	61.83
(M_{SMDG} / M_s) / (%)	(40.24)	(39.84)
M_{RDWM} / (emu/g)	1.90	1.25
($M_{\text{RDWM}} / M_{\text{SMDG}}$) / (%)	(3.09)	(2.02)
D_{AVE} / μm	1.81	1.94
DW / μm	0.86	0.89

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})下の発生磁気分極($J(H_{\text{appl}})$)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($J(H_{\text{appl}})^2$) 値 (x軸) に対して ($H_{\text{appl}} / J(H_{\text{appl}})$) 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 (K_1) を求めた。さらに、得られた飽和磁化 (M_S) と結晶磁気異方性定数 (K_1) から、磁気異方性磁場 (H_a) も算出し、Table 1 に示した。

2-4. ステップ法による着磁及び減磁機構の解析

Fig.1 及び Fig.2 にインターメタリックス社により調製された Nd-Fe-B 系焼結磁石のうち Table 1 で (B) と表記した、保磁力を最終アニール条件の調整で大きくした試料のステップ法による磁化及び減磁過程の解析結果を示す。Fig.1 はヒステリシス曲線の第1象限、Fig.2 は第2、3象限についての結果である。

ステップ法では図のように漸次最大印加磁場を増加させつつ多くのマイナーループを測定する。ただし、磁化過程と減磁過程を分離して測定する点が特徴である。Fig.1 の測定結果は極めて特異なもので、これまで研究してきた多くの Nd-Fe-B 系焼結磁石では、決して観察されなかつたものである。すなわち、初磁化段階で観察される熱消磁状態の試料の磁壁運動による磁化増加が終了した後、さらに大きな、1.5-3.0T、印加磁場下で、飽和磁化の 20%程度程度の磁化増加が見られる。

Fig.1 の下に示すように、ステップ法を用いれば、この最終的な磁化増加の内容を解析できる。

すなわち、初磁化段階(飽和磁化の 80%程度の磁化値までとする)では、試料内の磁壁運動成分(ステップ法ではSMDG内の磁壁運動と分類できる)が印加磁場増加につれて減少し、それは、着磁された部分が増加していくことを示している。

ところが、印加磁場が 1.5T を超える付近から、着磁機構が変化して、磁壁運動はほとんど観察されず、単純に残留磁化が印加磁場につれて増加する、最終着磁段階に入る。この様子は、単純に解釈すれば着磁過程の最後に、磁壁運動が消失し、保磁力(着磁磁場という意味で)の分布 (1.5-3.0T) を持つ単磁区粒子群の磁化反転で着磁が完結していくと解釈できる。いずれにしても、従来の Nd-Fe-B 系焼結磁石では観察したことのない着磁機構である。

Fig.2 には、第2、3象限のステップ法の測定結果と解析結果を示す。この減磁過程で興味深いのは、第1象限で一旦 10T の印加磁場で着磁された試料は、本グループが **RDWM** と分類する、再生成した磁壁運動をほとんど示さない点である。第2、3象限における磁壁運動による磁化変化は、Table 1 に示したように、飽和磁化の 1%程度でしかない。

ただし、この **RDWM** の喪失は、従来の研究においても、1.5T を超えるような、比較的大きな保磁力を示す試料群では、必ず見られる現象である。すなわち、本報告における試料群も、Table 1 に示したように、十分に大きな保磁力を示しているため、例外ではないことになる。

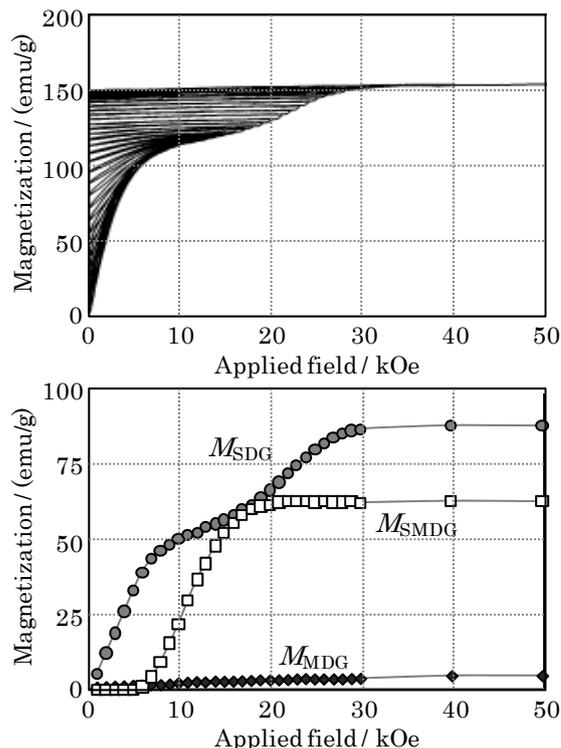


Fig.1 Measured minor loops in the step method ⁽²⁾ and the obtained magnetization curves corresponding to the categorized crystal grains into SDG, MDG, and SMDG in the 1st quadrant in the magnetization process.

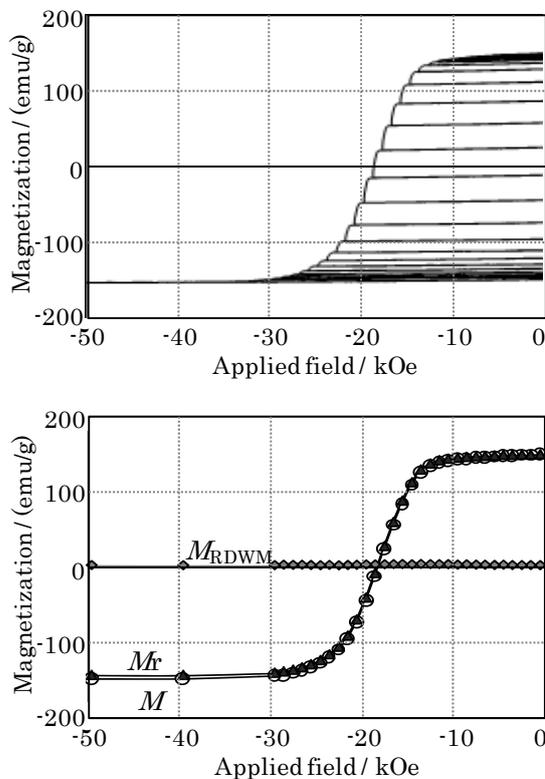


Fig.2 Measured minor loops in the step method ⁽²⁾ and the obtained **RDWM** in the 2nd and 3rd quadrants in the demagnetization process.

2-5. 微構造及び磁区構造の観察とその結果

試料の微構造と磁区構造の観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM) とカー効果偏光顕微鏡 (MOKE) を用いて行った。図 3(a) は SEM で観察した試料 (B) の微構造であり、結晶粒子が印象として角型様に見える。平均粒子径 (D_{AVE}) は、約 50 結晶粒子を任意に選んで径を測定後、平均値を求めた、本グループの解析では $2\mu\text{m}$ を少し切る程度であり、Table 1 に示した。

一方、同図(b)のMOKEによる磁区構造観察では、磁区が複数の結晶粒子群に広がって存在しているようにも見える。約 100 箇所の磁区幅の測定値は平均約 $0.9\mu\text{m}$ であり (Table 1 参照)、1 結晶粒子内には 2-3 磁区が存在していることになる。明瞭な画像を得ることが難しいが、もう少し詳細な検討が必要であると考えている。

上述の1結晶粒子あたり 2-3 磁区の状態に達すると、磁区を隔てる磁壁の結晶粒界に存在する割合が高まり、そのことが、減磁過程で一旦着磁された試料内に磁区構造が再発生しても、その磁壁の運動性が著しく阻害される要因となる⁽²⁾。それが、本報告でも Fig.2 に示したような RDWM の消失の原因であると考えている。

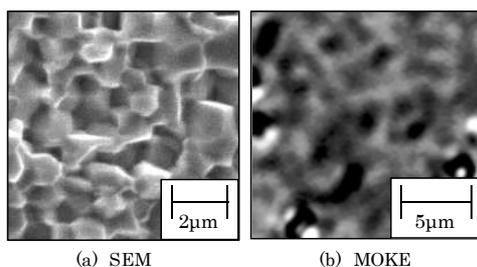


Fig.3 Microstructure (a) and domain structure (b) in the sample (B) in Table 1.

3. 考察

本研究では、結晶粒子径が磁区幅の2倍程度に過ぎない、焼結磁石としては微細な粒子径の Nd-Fe-B 系焼結磁石の磁化及び減磁過程の解析を、本グループ独自のステップ法を用いて行った。

上述のように説明した実験結果から、総合的に考察すると、その磁化過程は以下のように前期と後期に分けて理解できる。すなわち、前期では、熱消磁状態の多磁区状態にある試料内で印加磁場に対応する磁壁運動が起こり、その結果、一部に着磁される結晶粒子群 (本研究の分類上は SDG と SMDG に相当する) が発生する。それは、ステップ法の結果でいえば、段階的な残留磁化の増加を生み出す。

前期着磁が終了する段階では、磁化は飽和磁化の 80% 程度に達し、試料内のあらゆる部分に着磁されて単磁区状態となった粒子群が存在していると理解できる。その段階での未着磁部分は、印加磁場のために磁区幅が増加した、有利な方向を向く磁区の幅と結晶粒子径がほぼ等しくなっていると考えられる。

そこから後期着磁が始まる。この段階での、飽和磁化の 20% 程度に相当するさらなる着磁では、磁壁がより安定に存在できるのが結晶粒界であると仮定すれば、磁

壁運動は、粒界から次の粒界までジャンプするような挙動を示すと考えられる。これは、上述の印加磁場下の磁区幅が、結晶粒子径にほぼ対応することからも、さらに現実性が高いモデルである。

こうして、粒界から粒界にジャンプする磁壁移動による最終的着磁機構は、別の観点から見れば、単磁区粒子の磁化反転を基本とするモデルと同じである。なぜなら、着磁の進行の基本単位が、常に個別の結晶粒子や協同現象的に磁化される結晶粒子群であると見なせ、その磁化単位の印加磁場方向への着磁によって、試料の磁化が進行するからである。

減磁過程においては、この着磁過程のような磁壁の結晶粒界の存在に支配された磁化領域の伝播機構が、大きな保磁力を生むと考えられるが、その機構の記述は次の機会に譲る。ただし、一つだけ注意すべき現象は、試料の保磁力が、着磁過程における前期着磁から後期着磁段階への移行時の印加磁場 (ほぼ 2T) に相当することである。そのことの詳細な議論も別の機会に譲る。

4. 結論

本報告にあるような、微細結晶粒子 Nd-Fe-B 系焼結磁石の磁化挙動は、本文中でも述べたように、これまで観測されたことのない特異なものである。とくに、着磁の最終段階で飽和磁化の 20% 程度に相当する単磁区粒子様の着磁挙動が見られることは、本グループとしては初めての知見である。この測定が可能になったのは、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の磁場発生装置と磁力計によるもので、この特異な知見の取得における、同センターの寄与は非常に大きいと感じる。ご協力に深く感謝する。

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深く感謝致します。

参考文献

- [1] M. Sagawa, "Development and prospect of the Nd-Fe-B sintered magnets", *Proc. of the 21st Workshop on REPM and Their Appl.*, Slovenia, 2010, pp.183-186.
- [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", *J. Magn. Soc. Jpn.*, 31 (2011), pp.185-193.