

高性能希土類永久磁石における Dy 省使用技術としての強磁場プロセスの検討

Investigation of High-Field Processing for Dy-Saving Technique in High-Performance Rare-Earth Permanent Magnets

東北大・NICHe

山形大・工 / 東北大・NICHe

山形大・工

東北大・金研

秋屋 貴博

加藤 宏朗

小池 邦博

小山 佳一

T. Akiya¹, H. Kato^{1,2}, K. Koike², K. Koyama³

¹ New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University

² Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University

³ Institute for Materials Research, Tohoku University

1. 緒言

近年、地球環境に優しい輸送手段として電気自動車の開発が急務となっている。Nd-Fe-B 系統結磁石は、この電気自動車の駆動用大型モータ用のための最も有望なハード磁性材料である。しかし、電気自動車で用いるモータでは動作温度が 200°C 以上になるため、Nd-Fe-B 系統結磁石の高温における不可逆減磁を考慮すると、室温で 30 kOe もの高保磁力をもたせておくことが要求される。現状では保磁力を高めるために Nd を Dy で置換しているが、このような対症療法的手法は少なくとも 2 つの問題を孕んでいる。まず一つ目の問題は、Dy と Fe の磁気モーメントが互いに逆向きに結合するため、Dy 置換量の増加に伴って残留磁化が減少することである。二つ目は、レアメタルである Dy の埋蔵量が非常に少ないという深刻な問題である。したがって、Dy 使用量をできるだけ減らした状態で、高保磁力を得ることが強く望まれている。

ところで、Nd-Fe-B 系統結磁石の保磁力の理論的最大値は主成分である Nd₂Fe₁₄B の異方性磁場と一致し¹⁾、その値は 90 kOe に及んでいる²⁾。この値は現在市販されている Nd-Fe-B 系統結磁石の保磁力の約 10 倍である。すなわち、Nd-Fe-B 系統結磁石は Dy 無しでも、高保磁力を達成できるポテンシャルを十分有している。それにも拘わらず理想的保磁力の 1 割程度の値しか得られない原因は、主相中の粒界相との界面付近における局所的に磁気異方性の低い部分で逆磁区が核発生し、それが容易に磁石全体に広がってしまうためと考えられる³⁾。

一方、Nd-Fe-B 系統結磁石の製造プロセスの最終段階で行われる低温熱処理が、保磁力の上昇に効果的であることがよく知られている。Vial らは、この

低温熱処理によって主相粒間に存在する Nd-rich 相の微細構造が、不連続な状態から連続的に変化することを報告した⁴⁾。また、Nd₂Fe₁₄B 主相と Nd-rich 相の両相には、特定の結晶学的方位における格子整合があると報告されている^{5,6)}。さらに、局所結晶場による解析から、主相表面で低下した結晶磁気異方性が、Nd-rich 相の存在によって改善できる可能性が指摘されている⁵⁾。以上のことから、Nd-Fe-B 系統結磁石の保磁力はその粒界構造に強く依存していることは疑いがない。しかし単なる低温熱処理では、先述のように理論値の 1 割程度の保磁力しか得られていない。その理由は、Nd-rich 相との格子整合が主相表面のごく一部分においてのみ形成されているにすぎないからであると推測される。そこで我々は、工業的に作製されている Nd-Fe-B 系統結磁石の主相はほぼ配向していることに着目し、低温熱処理中に Nd-rich 相を配向させることができれば、より広範囲で格子整合を形成されやすくなると考えた。その実現のために、系統的に強磁場中で低温熱処理を行い、その効果について系統的に研究している。

本グループではこれまでに、強磁場中熱処理によって 37% 保磁力が上昇することを示した⁷⁾。また、微量添加物として Al, Cu を用いた場合では粒界に Nd-Cu 相や Al-Cu 相が形成されていることを DSC による熱分析から明らかにした^{8,9)}。さらに、熱処理温度に対する磁場効果を系統的に研究した結果、Nd-Cu や Al-Cu の共晶温度近傍において磁場効果が顕著に観測されることを報告してきた^{8,9)}。

以上の実験事実を踏まえ、本年度は熱処理時に印加した磁場強度に対する保磁力の依存性について系統的な実験を行った。また、作製プロセス上重要とされているのは熱処理後の急冷であるが、これま

での実験では室温まで 40 min 程度かけて冷却する、炉冷が最速の方法であった。そこで本年度は、急冷可能な熱処理システムを設計・試作を行った。

2. 実験方法

試料は $5.0 \times 5.0 \times 5.5 \text{ mm}^3$ の直方体形のもの（容易軸方向が 5.5 mm の辺に平行）を用いた。今回用いた試料は全て Al, Cu, Co をそれぞれ 0.2, 0.1, 1.0 wt.% 添加し、Dy 置換量を (A) 0, (B) 2.03, (C) 6.82, (D) 10.60 wt.% と変化させた 4 種類の Nd(Dy)-Fe-B 系焼磁石である。強磁場中熱処理は白金抵抗加熱型の縦型電気炉を、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に設置された、最大磁場 140 kOe の冷凍機冷却型超伝導磁石に組合わせて、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 程度の雰囲気下で行った。熱処理においては、室温から温度 T_a ($= 450^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$) までの昇温時間を 30 min., 温度 T_a における保持時間を 180 min. に固定し、後述の急冷システムを用いて降温時間を 1 min. とした。熱処理磁場 H_a は、0 ~ 100 kOe として、室温において昇温開始前から印加し、急冷直前に磁場をゼロとした。磁化測定には最大磁場 100 kOe の冷凍機冷却型超伝導磁石と VSM を組み合わせた磁力計を用いた。減磁曲線は 100 kOe で着磁後、約 2 kOe/min の掃引速度で測定した。反磁場補正は、容易軸および困難軸方向において反磁場係数 $N = 0.26$ および $N = 0.35$ を用いて行った。

3. 実験結果

3.1. 急冷システムの設計・試作

今回新規に設計・試作した急冷システムの概略図を Fig.1 に示す。まずボア径 100 mmφ を有する 10T-CSM に、内径 40 mmφ の白金抵抗加熱型電気炉を挿入した。次に、外径 26 mmφ、内径 22 mmφ の片側丸封石英管を挿入し、その内部に試料を固定した。また、石英管の開口部には真空引き可能なフランジを取り付け、ターボ分子ポンプを用いることにより試料空間は 10^{-4} Pa 程度の真空度を保っている。急冷は、電気炉から石英管部分を引き抜き、氷水中に投入することにより行った。その際、キャリアガスとして He ガスを数 cc 導入することにより、瞬間的に数十 Pa 程度まで試料空間の内圧を高め、冷却の促進を計った。その結果、550°C の加熱状態から約 1 分で室温まで冷却できた。なお、本システムは人的作業を伴うため、現在は磁場をゼロにした状態で

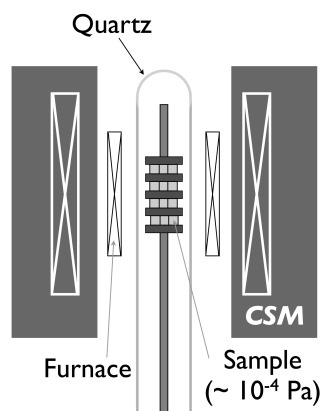


Fig.1 Schematic diagram of high-field annealing and rapid-cooling system.

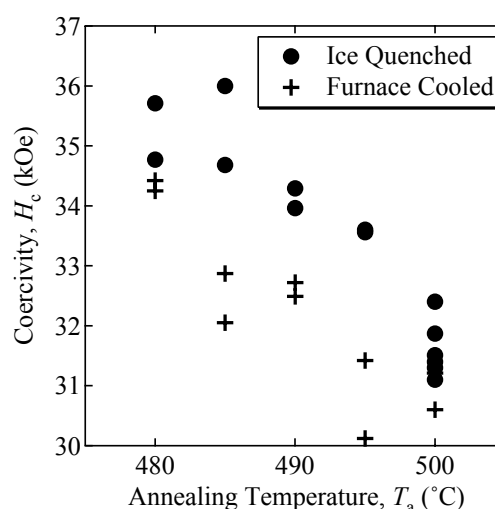


Fig.2 Room temperature coercivity plotted against annealing temperature in Dy 10.6% containing sample #D. Solid circles and crosses denote the values in rapid quenched and furnace cooled samples, respectively.

急冷を行っている。

Fig.2 に Dy で 10.6 wt.% 置換を行った試料 D を用いて、急冷試料と従来法で作製した炉冷試料の保磁力の熱処理温度依存性を示す。全て、熱処理時の外部磁場強度は 0 として作製した試料である。どちらの試料においても保磁力の値は熱処理温度の上昇に対して単調に減少する傾向が得られた。一方、保磁力の絶対値は急冷試料の方が 2 ~ 4 kOe 高いことがわかった。一般的には急冷の方が徐冷に比べて保磁力が高いとされており、今回試作した装置においても同様の実験結果が得られている。すなわち、熱処理後の急冷の効果が保磁力に現れていることが確認された。

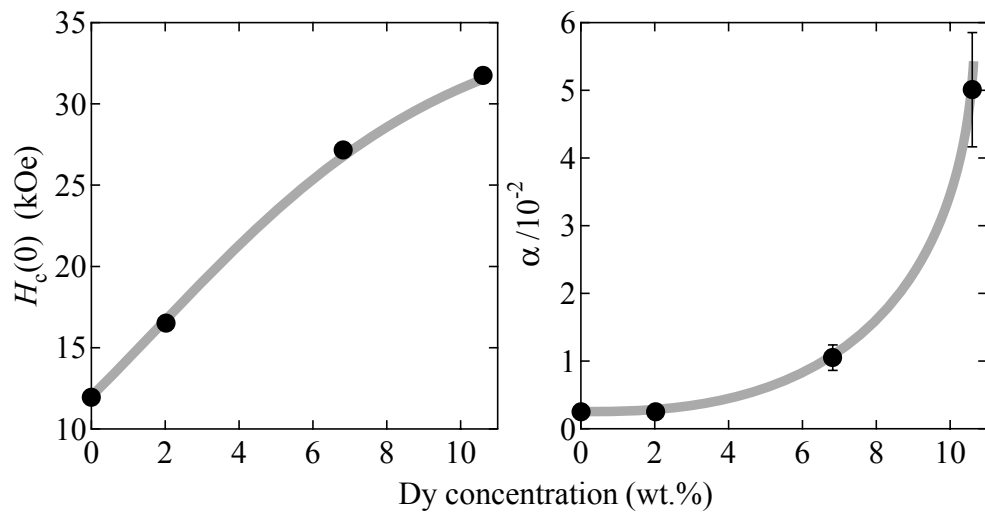


Fig. 3. Dy concentration dependence of zero-field coercivity $H_c(0)$ and field-enhancement factor α .

3.2. 強磁場中熱処理実験

Dy 置換量の異なる試料 A ~ D を用いて、0 ~ 100 kOe の範囲の様々な磁場強度で強磁場中熱処理を行った。まず、従来法である炉冷により作製した試料では、磁場強度に依存した保磁力の有意な変化は認められなかった。一方、強磁場中熱処理を行った後に急冷した試料では、磁場強度に対して保磁力が直線的に上昇することがわかった。したがって、急冷によって磁場中熱処理による保磁力の上昇効果が顕在化ものと考えられる。

実験で得られた室温での保磁力の値 H_c (kOe) を、熱処理時に印加した外部磁場の大きさ H_a (kOe) に対して、

$$H_c = H_c(0) + \alpha H_a \quad (1)$$

という一次関数によって表し、実験データを解析した。ここで、 $H_c(0)$ はゼロ磁場中で熱処理を行った時の保磁力、 α は熱処理時に印加した磁場強度に対する保磁力の上昇率にそれぞれ対応する。求めた値を Dy 置換量に対して整理した結果を Fig. 3 に示した。まず $H_c(0)$ の値は、Dy 置換量の増加に対してほぼ直線的に上昇することが確認された。これは、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相の Nd が Dy と置換されたことによる結晶磁気異方性の上昇が主な起源であり、これらまでの多数の報告とも一致する。一方、 α 値は Dy 0% および 2.0% の試料では 10^{-3} 程度と非常に小さいが有限値をとっている。すなわち磁場中熱処理によって僅かであるが保磁力が上昇することが明らかに

なった。この保磁力の上昇率は、Dy 6.8% の試料では $\alpha = 0.01$ 、Dy 10.6% では $\alpha = 0.05$ と急激に増加することがわかった。

この α 値の Dy 依存性について、部分的に Dy によって置換された Nd-rich 粒界相の常磁性磁化率の異方性の観点から考察を行った。まず、液相中などで自由な状態にある一辺の長さが d の粒子が磁気エネルギーにより配向するためには、一般に次式を満たすことが必要となる。

$$\Delta\chi H^2 d^3 > k_B T \quad (2)$$

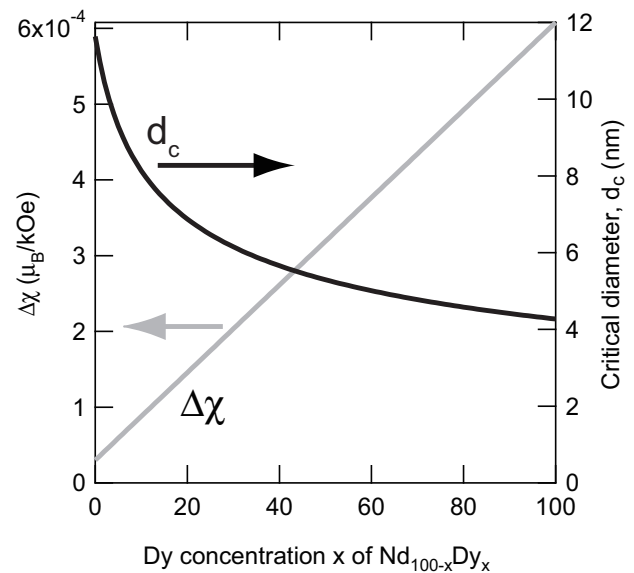


Fig. 4. Calculated susceptibility difference $\Delta\chi$ and critical diameter d_c as a function of Dy concentration.

ここで、 $\Delta\chi$ は Nd(Dy)-rich 相の磁化率の異方性、 H は印加した外部磁場の大きさである。(2) 式の不等号を成立させる最小の d を臨界粒径 d_c と定義すると、一定の温度 T の下では、 d_c は $\Delta\chi$ に反比例する。大きくなるほど小さくなる。Fig. 4 は、部分的に Dy で置換した Nd(Dy)-rich 相を仮定して、500°C における $\Delta\chi$ と、 $H=100$ kOe の臨界粒径 d_c を計算した結果である。まず $\Delta\chi$ は、Dy 置換量に対して直線的に上昇することがわかった。一方、臨界粒径は Dy 0% のときには $d_c = 12$ nm であるのに対し、Dy 置換量の増加に伴って急激に減少し、10 wt.% の置換量に対応する Dy 30% では $d_c = 6$ nm と、およそ半分になることがわかった。すなわち、Dy 置換によって Nd(Dy)-rich 相の $\Delta\chi$ が大きくなるために強磁場による粒界相の結晶粒の配向が促進され、主相との界面整合性が向上し、その結果として保磁力の上昇がもたらされたものと考えられる。

4. まとめと今後の課題

本年度の強磁場センター共同利用により、以下のような成果を得た。

1. 既存の電気炉システムを改良することで強磁場熱処理直後に急冷可能なシステムを構築した。
2. Nd-Fe-B 系焼結磁石の強磁場中熱処理により保磁力の上昇を確認した。またその効果は、炉冷を行った場合に比べ、急冷の方が顕著なることを見出した。
3. 強磁場中熱処理による保磁力の上昇は、熱処理時に印加した磁場の大きさ、および Dy 置換量

の増大に伴って大きくなることが確認された。

4. Nd-Fe-B 系焼結磁石の強磁場中熱処理効果は、粒界相の粒径と関係があることを示唆した。

今後は、Nd(Dy)-rich 相の配向方向の分布や分散等の効果も取り入れたより現実的なモデルを用いた検討を行う必要がある。

参考文献

- 1) E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **240** (1948).
- 2) M. Yamada, H. Kato, H. Yamamoto and Y. Nakagawa, *Phys. Rev. B*, **38**, 620 (1988).
- 3) K.-D. Durst and H. Kronmüller, *J. Magn. Magn. Mater.*, **68**, 63 (1987).
- 4) F. Vial, F. Joly, E. Nevalainen, M. Sagawa, K. Hiraga, and K. T. Park, *J. Magn. Magn. Mater.*, **242-245**, 1329 (2002).
- 5) K. Makita, O. Yamashita and H. Kato, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **26**, 1060 (2002).
- 6) Y. Shinba, T. J. Konno, K. Ishikawa, K. Hiraga and M. Sagawa, *J. Appl. Phys.*, **97**, 53504 (2005).
- 7) H. Kato, T. Miyazaki, M. Sagawa, and K. Koyama, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4230 (2004).
- 8) T. Akiya, H. Kato, M. Sagawa, K. Koyama and T. Miyazaki, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **30**, 447 (2006).
- 9) H. Kato, T. Akiya, M. Sagawa, K. Koyama and T. Miyazaki, *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**, 2596 (2007).