

# 希土類磁石用強磁場熱処理・急冷システムおよび保磁力評価システムの検討

## Investigation of High Field Annealing and Coercivity Measurement Systems for High Performance Rare Earth Permanent Magnets

東北大学 NICHe

秋屋 貴博

山形大学工学部 / 東北大学 NICHe

加藤 宏朗

山形大学工学部

小池 邦博

東北大学金属材料研究所

小山 佳一

T. Akiya<sup>A</sup>, H. Kato<sup>A,B</sup>, K. Koike<sup>B</sup>, K. Koyama<sup>C</sup>

<sup>A</sup> New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University

<sup>B</sup> Department of Applied Mathematics and Physics, Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University

<sup>C</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University

### 1. 緒言

本グループでは、Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力を上昇させるために、強磁場中熱処理実験を系統的に行っている<sup>1-3)</sup>。Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力は、その微細構造に支配されていると考えられており、とくに Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 主相表面と粒界相の間の界面ナノ構造が重要であるとされている<sup>4-6)</sup>。従来の量産プロセスでは、熱処理時に自己組織的に形成される界面ナノ構造変化で高保磁力化を図っているが、現状で到達している保磁力の値は、理論値の7分の1程度であり、電気自動車のモーター用磁石に要求される保磁力には及んでいない。そのため、貴重なディスプレイやテルビウムのような重希土類元素に強く依存しているという現状がある。そこで、強磁場プロセッシングを用いて、Nd-Fe-B 系焼結磁石のナノ構造を変化させ、保磁力を上昇させることを目的として実験を行っている。

本グループではこれまでに、強磁場中熱処理によって最大 37% 保磁力が上昇することを示した<sup>1)</sup>。また、微量添加物として Al, Cu を用いた場合には粒界に 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<sup>2,3)</sup>。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<sup>2,3)</sup>。これらの実験事実は、強磁場中で磁場配向が起こる条件<sup>7)</sup>を満たしており、焼結磁石の粒界において、何らかの固相が磁場配向した結果、保磁力が上昇したものと推測している。

以上の実験事実に加え、磁石の保磁力は熱処理温度だけではなく、熱処理後の冷却速度にも強く影響を受けているということが最近わかってきた。そこ

で、冷却速度をコントロール可能な雰囲気中熱処理システムを設計・試作した。また、強磁場中熱処理実験を行った磁石試料の平均微細構造解析のために、本研究では中性子小角散乱実験を行っている。そのために、15×18×1.5 mm<sup>3</sup>の板状の磁石試料を用いているが、このような大型サイズの磁石の特性評価を、通常の試料振動型磁力計 (VSM) 等で行うことは困難である。そこで、電磁誘導法を利用した磁力計を製作し、実際に磁石試料の保磁力の評価を行った。本報告書では、それら装置の概要について述べる。

### 2. 強磁場熱処理・急冷熱処理システム

現在強磁場センターで強磁場中熱処理のために供されている電気炉は、通常ガスフロー中で運転されているが、我々は酸化されやすい希土類磁石を扱うために、真空引きが可能な構造に改造し、実験を行ってきた。しかし、試料が真空断熱の状態に置かれるため、昇温・冷却時の試料温度と、電気炉制御用の熱電対の温度とはかなり開きがあると考えられる。少なくとも、500°C から室温まで冷却を行う際には、電気炉の熱電対の値が室温を示しても、試料の温度は比較的高いことが経験的にわかっている。

前年度報告した急冷・熱処理システムでは、試料の寸法が 5×5×5.5 mm<sup>3</sup>の直方体で、真空引きを行いながら熱処理することを前提に設計したものである。急冷を行う際には、真空装置を停止した後、不活性なキャリアガス (He ガスなど) の導入を行い、氷水中で冷却を行うという手法をとっていた。しかし、最近異なった形状の試料を熱処理が必要になったこと、および、試料と真空装置の間に 5 m もの長さのフレキシブルベローズが必要であり、試料空間

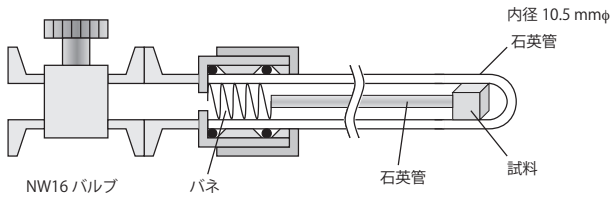


図1. 封入型熱処理・急冷システムの試料保持部の概略図

の真空度が比較的低いため、酸化の可能性があるといった問題が出てきたことから、あらかじめ試料空間を高真空の状態にした後キャリアガスの導入して封印する簡便な実験装置を考案した。これによって、熱伝導性が高まり、昇温・冷却速度の制御が可能になる。今回設計・試作した熱処理装置は、図1に示すように片封の石英管の口をバルブで閉じる手法をとっており、繰り返し使用が可能という大きな利点がある。今回は、最大直径10 mmφの試料を扱うことを考え、内径を10.5 mmφとして設計した。試料は、試験管型の石英管中に置かれ、端部にはNW16フランジ口とバルブが取り付けられている。実際の運転の際には、ターボ分子ポンプで試料空間を $10^{-4}$  Pa以下まで真空引きした後、 $10^3$  Pa(0.01 atm)程度になるようにHeガスを導入し、熱処理を行っている。この手法でも、非常に酸化されやすいNd-Fe-B系磁石に酸化の影響は見られていない。

本実験装置を用いて熱処理した、典型的なNd-Fe-B系磁石の室温における保磁力と熱処理後の冷却速度の関係を図2に示す。すなわち、ある一定温度で試料を30 min熱処理（保持）し、その後の冷却速度のみを変化させた場合の結果である。なお、最も冷却速度の大きい $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ は、氷水中で急冷を行った結果であり、電気炉の電源をOFFにした場合の冷却速度の最大値は $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。この試料の場合には、冷却速度が早い領域で保磁力が著しく減少することや、 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の時に最大の保磁力を示すこと等がわかった。この原因については、現在微細構造等の観点から考察を進めているが、今回設計・試作した装置で、熱処理後の冷却速度がほぼコントロール可能であることを実験的に示すことができた。

### 3. 誘導法を利用した保磁力評価システム

一般に磁気測定法として広く用いられているの

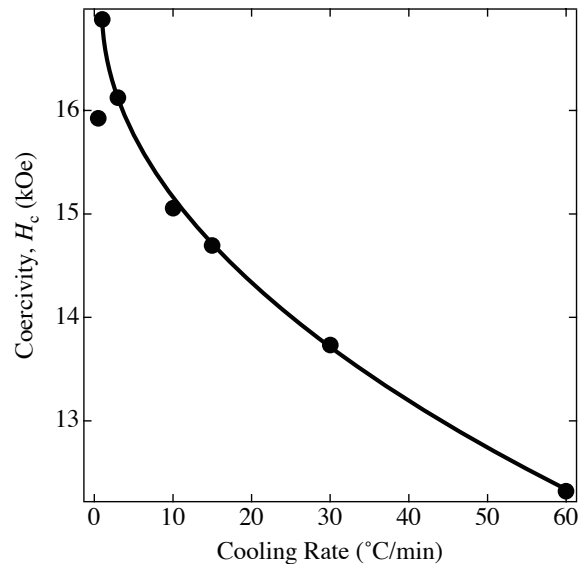


図2. 典型的なNd-Fe-B系焼結磁石の室温における保磁力と熱処理後の冷却速度の関係

は、試料振動法および引き抜き法である。これらの手法では、比較的小さな試料片であれば問題なく測定可能であるが、今回のような大きな板状( $15 \times 18 \times 1.5 \text{ mm}^3$ )の磁石試料の場合、減磁曲線を測定する際に、非常に大きなトルク力が働くため、試料の固定が困難となる。そこで、誘導法を利用して保磁力の評価が可能な磁気測定システムの設計・試作を行った。

装置の概略図を図3に示す。磁石試料は、単巻きコイル中に非磁性のねじで固定される。これを超伝導マグネットの磁場中心に設置し励磁を行うと、試料の磁化および外部磁場の時間変化に依存する誘導起電力が検出コイルに発生する。そこで、ナノボルトメーターを用いて誘導起電力の測定を行い、磁化を求めるといった手法である。コイルに生ずる起電力 $V$ は、時刻 $t$ における外部磁場の大きさ $H(t)$ と、試料の磁化の大きさ $M(t)$ を用いて、

$$V(t) = C_1 \frac{dH(t)}{dt} + C_2 \frac{dM(t)}{dt} \quad (1)$$

と表現できる。式中の $C_1, C_2$ は定数である。ここで、(1)式右辺第1項の成分は、コイル中に試料を置かないブランクコイルを用意して、試料の入ったコイルからの起電力から、ブランクコイルの起電力を差し引くことで、打ち消すことができる。したがって、そのデータを時間で積分することで、磁化曲線を得ることができる。

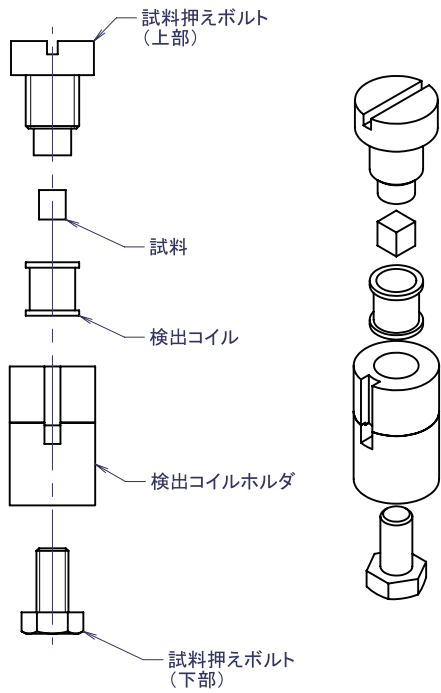


図3. 誘導法を利用した磁気測定システムにおける検出コイルと試料保持部の概略。

実際に得られた検出コイルからのシグナルを、横軸に時間、縦軸に起電力および外部磁場でプロットしたグラフを図4に示す。起電力は、ブランクの場合(A)と、試料を入れた場合(B)を示した。また、各時刻における磁場の値も(C)に示した。ブランクコイルからのシグナルは、磁場の時間変化を微分した形とよく一致している。試料を入れた方では、磁場の時間変化に加え、磁化の時間変化が現れていることがわかる。まず試料は初状態で熱消磁状態であり、磁場印加直後に初磁化曲線の立ち上がりに対応するシグナルが見られる。また、磁場を100 kOeまで印加後0まで戻し、逆磁場を印加した場合、減磁曲線の磁化変化に対応するピーク状の磁化変化も観測されている。

図5(A)は、 $18 \times 15 \times 1.5 \text{ mm}^3$ の板状試料を用いて測定した、試料100 kOeの磁場を印加後の、保磁力点近傍における誘導起電力である。blank coilの場合は単に磁場の時間変化を測定しており、ほぼ一定値であるが、試料を入れた場合では磁化の時間変化に対応した誘導起電力が重畳されていることがわかる。この結果から、バックグラウンドなどの補正を行い、積分によって得られた減磁曲線が図5(B)である。減磁曲線の形状も、VSMなどで一般的に得られるものと遜色はなく、保磁力の値もほぼ正確に

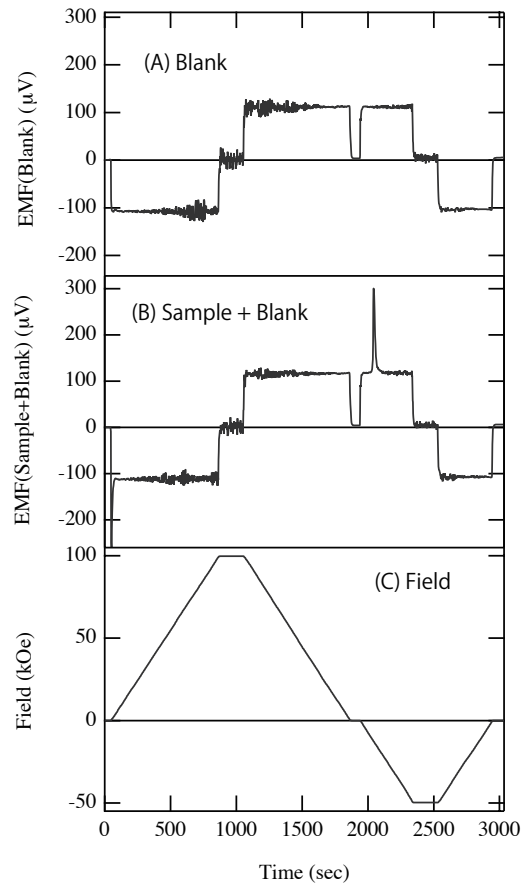


図4. (A)Blank コイル, (B) 試料の入コイルの誘導起電力および (C) 磁場強度の時間依存性の一例。

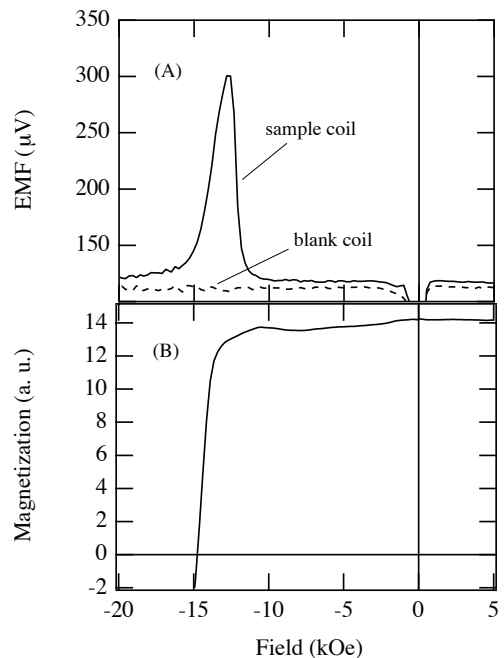


図5. (A)100 kOeで着磁後の保磁力点近傍における誘導起電力と, (B) 積分によって得られた減磁曲線。

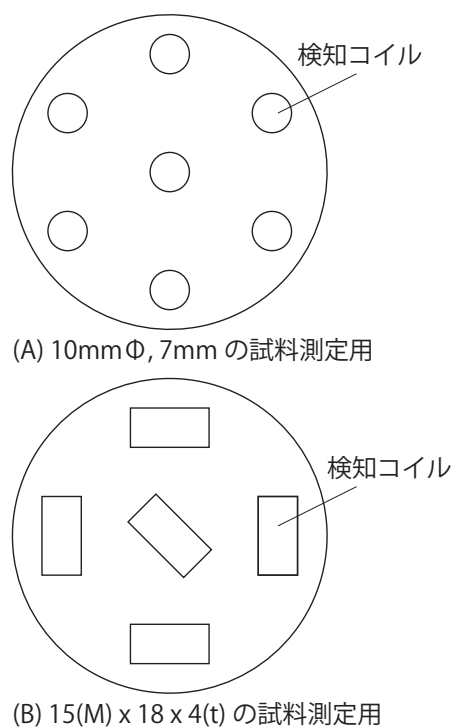


図 6. 試作した誘導型 MSM(Multi Sample Magnetometer) における検出コイルの配置図.

評価できることがわかった。また、別の試料を用いて、VSM で得られる保磁力の値と、本システムで評価した保磁力値を比較した結果、両者は良く一致する事を確認した。

更に、本システムの利点は、大きな異形試料の磁気測定が可能だけでなく、多試料を同時に磁気測定できることも挙げられる。我々はこれを、MSM (Multi Sample Magnetometer) と呼んでいる。図 6 は、実際に制作した 2 種類の MSM の検出コイル (試料) の位置を示す。有効内径 100 mmφ のマグネット中心に検出コイル (試料) 固定用の円盤を置き、その円盤中央にブランク用のコイルを、周囲 6 カ所に試料用検出コイルを配置することで、それぞれ磁気測定を行うことができる (板状の試料では 4 カ所)。これにより、一度の磁場掃引で、最大 6 個の磁石試料の磁気測定が可能となった。ただし 10T-CSM を用いた場合、超伝導マグネットの中心から動径方向で磁場勾配があり、今回のコイルの位置では、中心と周囲のコイルでは、周囲のコイルの方が 2% 程度磁場が大きい。したがって、コイルコ

ンスタントを含め、いくつかの補正処理が必要となる。

#### 4. まとめと今後の課題

本年度は、強磁場中熱処理・急冷のためのシステムの設計・試作を行った。また、He ガスの導入を行うことで冷却速度を 30°C/min 以下ならば任意の値で選ぶことができることを確認した。今後は、18T-CSM への組み合わせ等、より強い磁場下での実験を計画している。

また、異形磁石試料の磁化測定を行うために、誘導法を利用した磁気測定システムを設計・試作した。150 emu 以上の巨大な磁化値をとる磁石試料においても、最大 6 個まで一度の磁場掃引で測定できることを確認した。現段階では、磁場検出コイル信号の完全な打ち消しや、ナノボルトメータの時間安定性などの問題のために、積分した磁化曲線全体の精度には未だ改善点が残っているが、希土類磁石試料の保磁力の迅速な評価という点では十分な仕様であることが確認できた。さらに、測定系の改良などによって、磁化曲線の精度を上げることが今後の課題である。

#### 参考文献

- 1) H. Kato, T. Miyazaki, M. Sagawa, and K. Koyama, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4230 (2004).
- 2) T. Akiya, H. Kato, M. Sagawa, K. Koyama and T. Miyazaki, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **30**, 447 (2006).
- 3) H. Kato, T. Akiya, M. Sagawa, K. Koyama and T. Miyazaki, *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**, 2596 (2007).
- 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) E. Beaunon, D. Bourgault, D. Braithwaite, P de Rango, R. Perrier de la Bathie, A. Sulpice and R. Tournier, *J. Phys. I France* **3**, 399 (1993).