三元共晶温度以上で強磁場熱処理した Nd-Fe-B 系焼結磁石の低温熱処理と減磁曲線

秋屋 貴博¹ 佐藤 文隆² 宇根 康裕³
佐川 真人³ 高橋 弘紀⁴ 加藤 宏朗^{1,5}

¹東北大学未来科学技術共同研究センター

²東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻

³インターメタリックス株式会社

⁴東北大学金属材料研究所

⁵山形大学大学院理工学研究科数物学分野

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 4 (2011), pp. 193–197

© 2011 The Japan Institute of Metals

Low-Temperature Annealing and Demagnetization Curves in Sintered Nd-Fe-B Magnets High-Field Annealed at Temperatures above Ternary-Eutectic Point

Takahiro Akiya¹, Fumitaka Sato², Yasuhiro Une³,
Masato Sagawa³, Kohki Takahashi⁴ and Hiroaki Kato^{1,5}

¹New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai, 980–8579

²Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980–8579

³Intermetallics Co., Ltd., Kyoto 615–8245

⁴Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, 980–8577

⁵Department of Applied Mathematics and Physics, Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University,
Yonezawa 992–8510

Effect of magnetic-field direction applied during annealing at 800°C on the demagnetization process was investigated systematically in sintered Nd-Fe-B magnets. We observed a stepwise decrease in the demagnetization curve when the perpendicular field was applied during the 800°C annealing, which suggests an existence of soft magnetic grains. We then annealed this sample in zero field successively from $T_a = 400^\circ\text{C}$ to 720°C with the temperature increment of 10°C , and traced a change in demagnetization curves. The volume fraction V_{soft} of the soft magnetic grains was estimated from the step width of the demagnetization curves. The V_{soft} value showed a maximum around $T_a = 500^\circ\text{C}$ with $V_{\text{soft}} = 25\%$, and decreased rapidly with increasing T_a . The coercivity versus T_a plot exhibited a similar tendency to that of V_{soft} versus T_a plot. Origin of such soft magnetic grains is considered to be a precipitation of perpendicularly-aligned $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ small particles in the grain boundary, which would act as a nucleation site on the large $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ host matrix. These results suggest that the magnetic coupling between $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains is one of the important factors to understand the coercivity mechanism in sintered Nd-Fe-B magnets.

(Received October 21, 2010; Accepted December 20, 2010)

Keywords: sintered neodymium-iron-boron magnet, coercivity, high magnetic field processing

1. はじめに

Nd-Fe-B 系焼結磁石は、現在世界最強の希土類磁石であり、その用途は電気自動車の駆動用モーターなどへ拡大しつつある。ところが、高負荷条件下では 200°C 近くまで磁石の温度が上昇するため、不可逆的な熱減磁が起こることが問題となっている。その解決のためには、保磁力を上昇させることが有効であり、現在様々な指針に基づいた多くの研究が行われている。

Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力を上昇させるための手段としては、Dy などの異方性磁場を高める効果のある元素を用

いる方法^{1,2)}、Cu などを添加して粒界相の特性を変化させる方法^{3,4)}、熱処理パターンの最適化⁵⁾などが提案され、実際に工業プロセスに応用されている。一方、Vial らは作製プロセスの最終段階で行われる低温熱処理によって、保磁力は劇的に上昇するとともに、数 μm 径の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相表面に、連続的な Nd-rich 粒界相が形成されることを報告した⁶⁾。また最近の報告から、主相表面に連続的な粒界構造が形成されることが高保磁力発現のための必要条件であることは多くの研究によって認められており、現在理想的な微細構造の解明と、如何に理想構造を形成せしめるかが課題となっている。

我々は、Nd-Fe-B 系焼結磁石中の粒界構造に変化をもたらし、高保磁力が得られる微細構造を明らかにすることを目

的として、強磁場プロセッシングの可能性について研究を行っている。これまでに、Nd-Fe-B 系焼結磁石に Cu を添加することで、475°C および 550°C に融点をもつ何らかの物質が形成されることを DSC による熱分析で確認し、それらの温度近傍で強磁場中熱処理を施した場合に保磁力が上昇することを示してきた^{7,8)}。その機構については、強磁場中熱処理によって粒界相に存在する物質の磁場配向が起り、通常と異なる微細構造が形成されたためであると考えている。一方、Nd₂Fe₁₄B は、Curie 温度以上の常磁性状態でもその Nd の結晶場に起因する磁化率の異方性を有していることから、1000°C 以上の高温でも共融状態にある Nd-Cu 液相中で浮遊している Nd₂Fe₁₄B 粒子は、強磁場環境で配向することが報告されている⁹⁾。すなわち、三元共晶温度以上から強磁場中で冷却することで、粒界に析出する Nd₂Fe₁₄B 相を配向できる可能性がある。

そこで本論文では、三元共晶温度以上における強磁場熱処理の効果、およびその後の低温熱処理による減磁曲線の変化を明らかにすることを目的として行った以下、二つの実験結果を示す。一つ目は Nd-Fe-B 系焼結磁石の三元共晶温度以上で熱処理中に印加した、強磁場の方位の影響である。その結果として、試料の配向方向に対して垂直方向に強磁場を印加した場合、減磁曲線に低保磁力領域が現れることが示される。二つ目は、その低保磁力領域が現れた試料について、SSA 法¹⁰⁾ (Single Successive Annealing 法)で熱処理温度に対する保磁力や減磁曲線の形状の変遷を追跡した結果について述べる。特に、減磁曲線の形状の変化に着目し、低温熱処理によって保磁力が変化することについて考察する。

2. 実験方法

実験に用いた Nd-Fe-B 系焼結磁石は、焼結前の粉碎の工程で主相の平均粒径を 1.4 μm まで微細化し、試験的に作製されたものである。組成は、Dy および Co を含まない、Nd_{32.48}Fe_{61.08}B_{6.44}Cu_{0.11}Al_{0.24} (mass%) である。なお、今回の熱処理にはバルブ付きの片封石英管を用いた。試料空間は一旦 1×10⁻⁴ Pa まで真空引きを行った後、熱伝導性を高める目的で 10³ Pa (0.01 気圧) 程度まで純ヘリウムを導入した。

まず試料に、8.0 MA/m の強磁場中で、800°C で 120 min の熱処理を施した。磁場の方位は試料の配向方向に対し平行、または垂直とした。磁場は 400°C まで冷却する間も印加し続けた。

これらの試料について、減磁曲線の熱処理温度に対する変化を SSA 法¹⁰⁾で調べた。SSA 処理は、400°C から 10°C ずつ保持温度を上げながら、最大 720°C まで行った。各熱処理温度での保持時間は 30 min とし、熱処理後は試料を 10³ Pa 程度のヘリウム雰囲気を保ったまま、石英管を冷水中に投入して冷却を行った。冷却速度はおよそ 100°C/min である。なお、この繰り返し熱処理については、すべてゼロ磁場中で行っている。

磁気測定には、東栄工業株式会社製パルス励磁型磁気特性測定装置を用いた。印加したパルス磁場の最大値は 6.4 MA/m である。

3. 結果と考察

3.1 強磁場熱処理後の減磁曲線

Fig. 1 は 8.0 MA/m の一様な静磁場中において、800°C で 120 min、強磁場熱処理と磁場中冷却を行った直後の試料の減磁曲線である。図中には、試料の配向方向に対して磁場を平行または垂直に印加したものと同時に、磁場を加えなかった参照試料の結果も示した。磁場を試料の配向方向に平行に印加した場合の減磁曲線は、参照試料とほぼ同等である。一方、磁場を配向方向に対して垂直方向に印加した場合では、減磁曲線に明らかな磁化のステップ的減少が観測された。すなわち、配向方向に対して垂直方向に磁場を印加しながら熱処理および磁場中冷却を行った場合、何らかの理由で低保磁力化が起こることを意味する。

強磁場プロセッシングによって引き起こされる現象の一つとして、強磁場中で液相から凝固および析出する固相の形態や結晶方位が変化することが報告されている¹¹⁾。今回の場合では、三元共晶温度以上で強磁場中熱処理後、同磁場中で冷却することで、液相から凝固析出した Nd₂Fe₁₄B 固相が、数 μm サイズの主相表面で通常とは異なる表面構造を形成したことが考えられる。まず、約 670°C 以上でいくつかの Nd₂Fe₁₄B 相が関係した Nd-Fe-B 三元系の反応が報告されている¹²⁾、一般的な焼結磁石と同様に本実験で用いている試料は Nd が過剰な組成であることなどから、

の共晶反応が Nd₂Fe₁₄B 主相表面と Nd リッチ粒界相の界面で起こっている。すなわち、800°C で熱処理を行っているときには、Nd₂Fe₁₄B 相の表面は融解していると考えられる。その後、強磁場中で冷却した際に析出した Nd₂Fe₁₄B が磁場方位に影響を受けたと考えられるが、これまでに粒界に微細

Fig. 1 Demagnetization curves for high-field-processed samples (solid lines) and control sample (dashed line) just after annealing at 800°C. Applied field directions during the annealing are indicated in the figure.

な $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒子が析出し、存在するという報告例はない。しかし、強磁場中冷却時に主相表面で形成された複雑なナノ構造が逆磁区の核生成サイトとなり、低保磁力化に寄与したことは十分考えられる。ただし、現段階では微細構造観察による証拠が得られていないため、上記の仮説を述べるまでに留めたい。

3.2 減磁曲線の熱処理温度に対する変化

Fig. 2 は、垂直方向の磁場中で強磁場熱処理を施した試料について、SSA 法を用いて得られた、熱処理温度 T_a に対する減磁曲線の変化をまとめたものである。また、SSA 法で得られた保磁力の熱処理温度依存性を Fig. 3 に示した。なお同図中には、次節で述べる、ソフト領域の体積分率も同時に示されている。

$T_a = 400^\circ\text{C}$ から熱処理温度を上げてゆくと、保磁力は $T_a = 440^\circ\text{C}$ で極小値を示した。また、減磁曲線に現れた磁化のステップ的減少は、熱処理温度の上昇に伴って徐々に明瞭になった。なお、これまで SSA 処理によって調べた一般的な Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力の熱処理温度依存性をみると、 $T_a = 440^\circ\text{C}$ 程度で熱処理することで極小値を示す¹⁰⁾。換言すれば、低温熱処理による保磁力の上昇は $T_a = 440^\circ\text{C}$ 程度から進行する。ただし DSC などによる熱分析によって、 440°C 付近に熱異常は必ずしも観測されず、粒界における何らかの液相の発生が誘因かどうかは不明である。また、SSA 処理開始時の保磁力が、本来の値に対して高かったために、 $T_a = 400^\circ\text{C}$ 付近で保磁力が減少していく機構と、最適熱処理温度に近づくことで保磁力が上昇していく機構の両者の兼ね合いで、保磁力の極小値が $T_a = 440^\circ\text{C}$ 付近で観測されたと

いう可能性も払拭できない。

$T_a = 440 \sim 530^\circ\text{C}$ の範囲では、保磁力は単調に上昇した。一方、減磁曲線に現れたステップ的な磁化の減少は徐々に大きく、明瞭になっていき、 $T_a = 480^\circ\text{C}$ で高保磁力領域と低保磁力領域の 2 領域に完全に分離した。すなわち、低保磁力領域が、はじめのうちは何らかの理由で保磁力を有していたが、 $T_a = 480^\circ\text{C}$ では保磁力を失う。このような熱処理温度の上昇に伴う低保磁力領域の体積分率の振る舞いについて

Fig. 3 Annealing-temperature dependence of coercivity, H_c and volume fraction of soft phase, V_{soft} derived from the demagnetization curves shown in Fig. 2.

Fig. 2 Variation of demagnetization curves traced by single-successive annealing, SSA method for the sample annealed at 800°C in the perpendicular field. No field was applied during the SSA treatments.

は、次節にて詳細に議論する。また、 $T_a=480\sim540^\circ\text{C}$ までは、低保磁力領域には変化が見られなかったが、高保磁力領域のみが単に高磁場側へシフトした。すなわち、低保磁力領域には変化が無いが、高保磁力領域の平均的な保磁力は連続的に上昇していくことを示唆する。ここで、低保磁力領域と高保磁力領域が混在し、明らかに分離している場合には、減磁曲線の第2象限で磁化がゼロとなる通常の保磁力はあまり意味を持たない。一方で、減磁曲線の分離を行い、高保磁力領域のみの保磁力を求めることも可能である。そのような場合、Fig. 3 に示した保磁力の値に比べ、高保磁力領域の保磁力は、 1×10^{-2} MA/m 程度高い値となる。

$T_a=540\sim620^\circ\text{C}$ の範囲では、高保磁力側の減磁曲線には変化が見られないが、低保磁力成分である磁化のステップは徐々に小さくなった。このことは、高保磁力領域の変化とは独立して、低保磁力領域の高保磁力化が進行することを意味している。さらに $T_a=630^\circ\text{C}$ 以上では、全磁化の5%程度に相当する低保磁力成分が残っているが、減磁曲線の角型性は保ちつつ、保磁力は徐々に低下した。また、Nd-Fe-B系三元共晶温度より高い 670°C 以上で僅かに保磁力が上昇することも確認した。なお、最終的に残った低保磁力領域は、繰り返し熱処理で磁石表面に形成された酸化物相などによるものではなく、試料内部に存在していることを確認している。

3.3 熱処理温度に対する低保磁力領域の体積分率の変化

減磁曲線に現れた、保磁力が低下した低保磁力領域の体積分率 V_{soft} を熱処理温度に対してプロットした結果を Fig. 3 に示す。ここで V_{soft} は、減磁曲線を磁場で一階微分した dM/dH 曲線 (Fig. 4 参照) を用い、ピークを数値的に分離して算出した。

まず $T_a=400\sim500^\circ\text{C}$ の範囲では、 V_{soft} は熱処理温度の上昇に伴って単調に増加し、最大で25%程度が保磁力を失った低保磁力領域となっている。次に、 $T_a=500\sim550^\circ\text{C}$ の範囲では V_{soft} 値には変化は見られなかったが、 $T_a=550^\circ\text{C}$ 以上で、減磁曲線の磁化のステップ的減少が消失することに伴

Fig. 4 dM/dH curve for typical demagnetization curve. This curve is used to estimate volume fraction of soft phase, V_{soft} .

う急激な V_{soft} の低下が観測された。その後 V_{soft} は $T_a=650^\circ\text{C}$ で極小を示し、それ以上の高温ではわずかに増加後はば一定値を示した。このような V_{soft} と保磁力の熱処理温度上昇に対する変化を説明するために、高保磁力粒子と低保磁力粒子が混在しているモデルを考えた。以降、両者をハード粒子、ソフト粒子とそれぞれ呼ぶことにする。

モデルでは、磁石粒子間に単純なフェロ的磁気結合が働いていると仮定する。この場合、ハード粒子とソフト粒子の保磁力は、磁氣的結合が強いほど平均化されることが予想できる。例えば、 800°C で強磁場中熱処理を行った直後は、ハード粒子とソフト粒子は磁氣的に強く結合しているため、ソフト粒子の磁化反転はハード粒子に妨げられ、幾分の保磁力を持つ。しかし、ソフト粒子はハード粒子の保磁力を下げるように寄与するため、平均的には比較的低い保磁力を示す。

まず $T_a=400\sim500^\circ\text{C}$ の範囲では、熱処理温度の上昇に伴って各主相粒子が磁氣的に分離されていき、ソフト粒子がハード粒子から孤立していくために、 V_{soft} が上昇していく。それに伴い、 $T_a=440^\circ\text{C}$ 以上ではハード粒子同士も磁氣的に孤立していくために、平均的な保磁力も上昇していく。つまり、 $T_a=400\sim500^\circ\text{C}$ の範囲では、主相粒子同士が互いに磁氣的に孤立していくと考えれば説明できる。ここで、なぜ粒子間の磁氣的結合性が熱処理温度に影響されるのか、という疑問が生ずる。スピン交換結合が磁氣的結合性の主因であるとすれば、主相同士を隔てる粒界相の厚みが保磁力と関係する¹³⁾。すなわち、 $T_a=400\sim500^\circ\text{C}$ の範囲では、粒界構造の連続性や厚みの変化が起こり、主相粒子間の磁氣的結合性が低下していき、保磁力が上昇すると推論できる。このことは、粒界拡散が行われたNd-Fe-B系焼結磁石についての微細構造観察結果とも矛盾しない¹⁴⁾。一方、静磁氣的相互作用も磁石粒子間の磁氣的結合としては有力であり、長距離的に影響が及ぶものと思われる。しかし、 500°C 程度の熱処理では、磁石内部のマクロな構造に大きな変化はない。したがって、静磁氣的相互作用も粒子間の磁氣的結合として影響すると思われるが、 500°C 程度の熱処理によって大きく変化するとは考えにくい。

次に、 $T_a=550^\circ\text{C}$ 以上では、 V_{soft} の低下が起こり、保磁力は $T_a=600^\circ\text{C}$ 以上で急激な低下を示した。この2つの現象を同時に説明できる機構は少なくとも2種類考えることができる。

まず、一つ目のモデルは、ソフト粒子の体積分率に変化がないと仮定し、ソフト粒子とハード粒子が再び磁氣的に結合したという考えである。つまり、 V_{soft} の低下はハード粒子との磁氣的結合によってもたらされたとすれば、同時に保磁力の低下も起こるため、実験事実を説明できる。しかし、 V_{soft} が $T_a=550^\circ\text{C}$ で減少しはじめるのに対し、保磁力は $T_a=600^\circ\text{C}$ 程度から低下が起こり、約 50°C の違いがある。すなわち、 T_a に対する V_{soft} と保磁力の変化は類似しているが、 $T_a=550^\circ\text{C}$ 以上ではそれぞれ異なる機構が関係していると考えの方が妥当である。

そこで、他に考えられる機構は、垂直方向の磁場中で強磁場熱処理と磁場中冷却を行った際に形成された低保磁力化の原因が、 $T_a=550^\circ\text{C}$ 以上で弱まったとするモデルである。例

えば、垂直方向に配向した微細な $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が再溶解することや、粒界に生じた Nd リッチ粒界相の液相によって逆磁区の核生成サイトが主相表面から除かれ、ソフト粒子がハード化した、といったことなどを考えることができる。

なお、 800°C で熱処理を行った際に磁場を印加しなかった参照試料でも、保磁力の熱処理温度依存性について、Fig. 3 の結果とほとんど同じ傾向が得られた。また、一般的な Nd-Fe-B 系焼結磁石においても、保磁力はある熱処理温度で最大値をとり、Fig. 3 と類似した結果が得られる。すなわち、この節で考察した内容を用いると、一般的な Nd-Fe-B 系焼結磁石においても同様に保磁力の熱処理温度依存性を矛盾なく説明できると考えられる。

4. まとめと今後の課題

Nd-Fe-B 系焼結磁石を、Nd-Fe-B 系三元共晶温度以上の 800°C で強磁場中熱処理をした際の、磁場方位依存性について調べた。試料の配向方向に対して垂直磁場中で強磁場中熱処理、磁場中冷却を行うことで、顕著な減磁曲線の角型性の劣化を観測した。その試料について、SSA 法を用いて減磁曲線の熱処理温度に対する変化を追跡した。その結果、解析したソフト領域の体積分率と保磁力の熱処理温度に対する振る舞いから、 400°C から 500°C の比較的低温の範囲では、磁石粒子間の磁氣的結合性が弱まることで、保磁力が上昇することを示唆した。さらに、垂直方向の強磁場中で熱処理を行った試料で観測されたソフト相については、約 600°C でほぼ観測されなくなることがわかった。このことについて、試料の配向方向に対して垂直方向の強磁場中熱処理によって、主相表面に形成された低保磁力化の原因が、 600°C 程度で消失するとして考察した。

しかし、強磁場熱処理と磁場中冷却を行った試料の微細構造観察は現在進行中であり、いまのところ垂直方向の磁場中

で保磁力が低下した原因は不明である。今後は強磁場中熱処理が微細構造に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、微細構造観察の面から研究を進めていくことを計画している。

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「希少金属材料代替プロジェクト、希土類磁石向けジスプロシウム使用量低減技術開発」の支援を受けて行われた。また強磁場熱処理実験は、東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターで行われた。

文 献

- 1) S. Hirose, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa and H. Yamauchi: J. Appl. Phys. **59**(1986) 873-879.
- 2) K. Hirota, H. Nakamura, T. Minowa and M. Honshima: IEEE Trans. Magn. **42**(2006) 2909-2911.
- 3) W. F. Li, T. Ohkubo and K. Hono: Acta Mater. **57**(2009) 1337-1346.
- 4) W. F. Li, T. Ohkubo, T. Akiya, H. Kato and K. Hono: J. Mater. Res. **24**(2009) 414-420.
- 5) A. G. Popov, T. Z. Puzanova, V. S. Gaviko, D. Yu. Vasilenko and V. P. Vyatkin: Phys. Metal. Metall. **101**(2006) 538-546.
- 6) F. Vial, F. Joly, E. Nevalainen, M. Sagawa, K. Hiraga and K. T. Park: J. Magn. Magn. Mater. **242-245**(2002) 1329-1334.
- 7) T. Akiya, H. Kato, M. Sagawa, K. Koyama and T. Miyazaki: J. Magn. Soc. Jpn. **30**(2006) 447-454.
- 8) T. Akiya, H. Kato, M. Sagawa and K. Koyama: IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. **1**(2009) 012034-1-6.
- 9) P. Courtois, R. P. Bâthie and R. Tournier: J. Magn. Magn. Mater. **153**(1996) 224-230.
- 10) T. Akiya, F. Sato, Y. Une, M. Sagawa and H. Kato: J. Magn. Soc. Jpn. **34**(2010) 242-247.
- 11) X. Li, Y. Fautrelle and Z. Ren: Acta Mater. **55**(2007) 1377-1386.
- 12) Y. Matsuura, S. Hirose, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa and K. Osamura: J. Appl. Phys. **24**(1985) L635-637.
- 13) A. Sakuma, S. Tanigawa and M. Tokunaga: J. Magn. Magn. Mater. **84**(1990) 52-58.
- 14) H. S. Amin, T. Ohkubo and K. Hono: J. Appl. Phys. **107**(2010) 09A745-1-3.