研究論文

NdFeB 焼結磁石の保磁力変化率の配向度依存性

北井 伸幸, 松浦 裕, 石井 倫太郎, 棗田 充俊, 星島 順

日立金属(株)磁性材料カンパニー 磁性材料研究所, 〒 618-0013 大阪府三島郡島本町江川 2-15-17.

Relation Between Nd₂Fe₁₄B Grain Alignment and Coercive Force Change Ratio in NdFeB Sintered Magnets

Nobuyuki KITAI, Yutaka MATSUURA, Rintaro ISHII, Mitsutoshi NATSUMEDA and Jun HOSHIJIMA

Magnetic Materials Research Laboratory, Magnetic Materials Company, Hitachi Metals Ltd.,
2-15-17 Egawa, Shimamoto-cho, Mishima-gun, Osaka 618-0013, Japan.

Received September 13, 2013

ABSTRACT

The alignment distribution of Nd₂Fe₁₄B grains in NdFeB sintered magnet was measured by electron back-scattering diffraction (EBSD). The alignments and the coercive force decrease ratios were calculated using these alignment distributions. These data were compared against the results obtained from magnetization measurements. From EBSD data, it was found that the alignment distributions of magnets used in this experiment were close to a Gaussian distribution. It was also found that there was no difference in the alignment distribution between magnets with Dy and without Dy. The calculated alignments using the alignment distribution functions were close to the values of magnetization measurements. However, it was found that the calculated coercive force decrease ratios were different from the results obtained from magnetization measurement.

KEY WORDS

NdFeB sintered magnet, EBSD, alignment, coercive force, coercive force mechanism

1 諸 言

近年のハイブリットカーの普及やエアコンに省エネルギー化が求められることにより高効率のモータの需要が増大し、それに使われる高特性のNdFeB焼結磁石の需要が増大している。

NdFeB焼結磁石は高温では保磁力が小さくなるという欠点があり、その対策としてDyを添加することが一般的に行われてきた。しかし近年のDyの価格の高騰、枯渇問題により、その添加量を削減することが求められている。そのためにはNdFeB焼結磁石の保磁力機構を解明することが重要であると考えられる。これまで、磁性相であるNd₂Fe₁₄B結晶粒の周囲を非磁性であるNd-rich相が取り巻いているためNd₂Fe₁₄B結晶粒は磁氣的に孤立しており、結晶粒内には磁壁を止める機構は存在していないことから、NdFeB焼結磁石の保磁力機構としてはNd₂Fe₁₄B結晶粒界の異方性が弱いところで磁区の反転が発生する核生成モデルが提唱されている。

Kornmullerらは保磁力の角度依存性としてStoner-Wohlfarthの保磁力の角度依存性の式²⁾に2次の異方性定数の効果を入

れたモデルを提唱している¹⁾。またGivordらは熱揺らぎに係する活性化体積から成長した磁化反転核から磁壁の形でNd₂Fe₁₄B結晶粒内反転領域が広がることで磁化反転が起こるというモデル³⁾を提案している。

これらのモデルを用いNdFeB焼結磁石の保磁力の角度依存性を説明する試みが行われてきたが何れのモデルも実験事実を説明できたとは言えない。Gaoらは磁化反転核に近い考えを提案し、NdFeB焼結磁石の保磁力の配向依存性を検討した⁴⁾。しかしながら彼らは磁石の保磁力を全ての結晶粒の保磁力の平均値と定義しており、保磁力の配向度依存性データもNdFeB焼結磁石の保磁力の配向依存性を十分には説明できていない。

NdFeB焼結磁石の保磁力はNd₂Fe₁₄B結晶粒の配向度 α を高めていくと減少していくことが実測により明らかになっている^{5,6)}。特に高配向の領域($\alpha = Br/Is > 0.9$)で保磁力は急激に減少することが認められる。磁石の保磁力を H_c 、等方性磁石の保磁力を H_{c0} isotropic とし、保磁力変化率 β を式(1)のように定義し、その配向度依存性をFig.1に示す。

Fig. 1 Alignment dependence of coercive force decrease ratio^{5,6)}.

$$\beta = \left(\frac{H_{cj}}{H_{cj, \text{isotropic}}} - 1 \right) \times 100 [\%] \quad (1)$$

配向度 α が 0.95 以上の範囲を完全配向した磁石の場合に外挿すると、保磁力変化率 β は -30% となることが見込まれる。なお、Fig. 1 の Sample 1 は組成に Dy を含まないサンプル、Sample 2, 3 は組成に Dy を含むサンプルである。

この実験結果を説明するために磁化の一斉回転モデル (Stoner-Wohlfarth モデル) と磁壁移動モデルを適用し検討を行った。Stoner-Wohlfarth モデルでは結晶粒の容易磁化方向が磁界から 45° 傾いたとき保磁力が最小となるため配向が高くなるにつれ保磁力が増加していき、完全配向した磁石の保磁力は等方性磁石の保磁力の 1.91 倍となり、実験結果を説明することができない。一方、磁壁移動モデルでは結晶粒の容易磁化軸が磁界から傾くにつれ保磁力は増加するので、配向が高くなるにつれ保磁力は減少していき、完全配向磁石の保磁力は等方性磁石から 30% 減少することとなり実験結果と一致し、定性的に結果を説明できる^{5,6)}。このことから NdFeB 焼結磁石の保磁力は磁壁移動により決定されることが推測される。また NdFeB 焼結磁石のリコイル透磁率を評価したところ、低磁界でも反磁界による減磁が認められた⁷⁾。これは磁石内に当初から磁壁が存在し、低磁界でもその磁壁が移動したためと考えられ、このことによっても保磁力の説明には磁壁移動モデルが適していることが示される。

しかしながら、磁壁移動モデルを用い等方性配向と完全配向の間の中間的な領域での配向と保磁力の関係を説明するためには、結晶粒の配向分布を考慮した考察が必要である。本論文では、磁石の結晶粒の配向分布を実測し、その結果をもとに磁壁移動モデルに基づいて保磁力を計算し、実測値と比較、検討を行った。

2 実験

Table 1 に示すような、Dy を含まないものと Dy を含むものとの二通りの組成の合金を用い粉末冶金法により磁石を作成した。まず材料合金をストリップキャスト法により作成し、

Table 1 Magnets composition used for coercive force calculation based on measured alignment distribution obtained by electron back-scattering diffraction (EBSD).

	Composition
Sample A	Nd _{13.7} B _{5.8} Co _{1.0} Fe _{bal.}
Sample B	Nd _{11.7} Dy _{2.1} B _{6.0} Co _{1.0} Fe _{bal.}

それを 3–5 μm の大きさに粉碎した。その磁粉を 0.17 T と 1.7 T の二通りの磁場中で配向し、プレス成型してから 1350 K で焼結した。そしてこの焼結磁石の保磁力を増すため 773 K で熱処理を行った。

磁気特性は B-H トレーサーと 10 T の磁場によるパルス B-H トレーサー、超伝導 VSM により測定した。そしてこれらの磁石について電子後方回折 (EBSD) を用い配向分布を測定した。

配向度と保磁力変化率について、磁気特性測定による実測値と EBSD データから計算した値とを比較した。

3 結果と考察

Fig. 1 の保磁力変化率のグラフを詳細にみると、Dy を含まない磁石の保磁力変化率は Dy を含む磁石と比べより低配向度側から大きな負の値となる。また Dy 含有量の多い高保磁力材質の保磁力変化率は Dy 含有量が少ない材質と異なり、 $\alpha > 0.95$ の高配向度領域で急激に大きな負の値になる。このことは保磁力変化率の曲線は、保磁力レベルないし Dy 含有量により影響を受けていることが推定される。この原因としては、同じ配向度を持つ磁石でも配向の分布が保磁力の大きさにより異なっており、この配向分布の差が保磁力に影響を与えている可能性が考えられる。

Fig. 2 に Dy 含有量が 0% と 2.1% のサンプル (Table 2 の Sample A と Sample B) の EBSD 測定によって得られた極点図を、Fig. 3 に EBSD から得られた方位差分布およびそれから得られる配向分布を示す。極点図は同心円に近い分布形状を示しており、配向分布は配向磁場が高くなると低角度側にシフトする。すなわち配向が高くなることを示している。

焼結磁石バルク体の容易磁化方向と Nd₂Fe₁₄B 結晶粒の容易磁化方向つまり c 軸の角度を θ とし、その結晶粒の方位差分布を関数 $f(\theta)$ 、配向分布を関数 $P(\theta)$ とすれば、式 (2) のような関係になる。

$$f(\theta) \propto P(\theta) \sin \theta \quad (2)$$

Fig. 3 よりこの配向分布関数 $P(\theta)$ はガウス分布に近いことが分かる。 $P(\theta)$ をガウス分布で近似した分布は式 (3) で表すことができ、その分布も Fig. 3 にあわせ示す。

$$P(\theta) \propto \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left(-\frac{\theta^2}{2\sigma^2} \right) \quad (3)$$

なお配向分布の実測値をガウス分布で近似したときの標準偏

Fig. 2 Pole figure using electron back-scattering diffraction (EBSD) for magnets of different alignment at 0 % Dy sample (Sample D) and 2.1 atomic % Dy sample (Sample E).

差 σ は配向磁場が 0.17 T のとき $\sigma = 19^\circ$ で、配向磁場が 1.7 T のとき $\sigma = 12^\circ$ である。Fig. 3 の配向分布からは Dy 含有の有無による配向分布の差は見られなかった。よって保磁力の差は配向分布の差によるものではなく、磁化の反転メカニズムであることが推測される。

$P(\theta)$ から各結晶粒の磁化の $\theta = 0^\circ$ 方向に平行な成分の総和を算出でき、それをもとに式 (4) により配向度 α を計算することができる。

$$\alpha = \frac{Br}{J_s} = \frac{1}{2} \int_0^\pi P(\theta) \sin 2\theta d\theta \quad (4)$$

ここでこの磁石の結晶粒の保磁力は磁壁移動モデルに従うとする。磁壁移動モデルでは角度 θ のときの結晶粒の保磁力を $H_{cl}(\theta)$ とすれば式 (5) が成り立つ⁸⁾。

$$H_{cl}(\theta) = \frac{H_{cl}(0)}{\cos \theta} \quad (5)$$

この式から θ が 0 に近いほど保磁力が小さい、つまり磁石にかかる逆向きの磁界を強くしていくと結晶粒の磁化は角度 θ の小さいものから反転し始めることになる。全ての結晶粒の

磁化の総和、つまり磁化反転していない結晶粒の磁化の総和と磁化反転した結晶粒の磁化の総和の和がバルク体の磁化 J を与える。式 (6) に示す通り、配向磁石において角度 θ_1 の結晶粒が磁化反転し磁化 $J = 0$ となる時の磁界がバルク磁石の保磁力となる。

$$J = \frac{1}{2} J_s \int_{\theta_1}^{\pi/2} P(\theta) \sin 2\theta d\theta - \frac{1}{2} J_s \int_0^{\theta_1} P(\theta) \sin 2\theta d\theta = 0 \quad (6)$$

等方性磁石の場合 θ_1 は $\pi/4$ となり、配向磁石は $0 < \theta_1 < \pi/4$ となる。式 (1), (5) と角度 θ_1 から、保磁力変化率 β は式 (7) で与えられる。

$$\beta = \frac{1/\cos \theta_1}{1/\cos \frac{\pi}{4}} - 1 = \frac{1}{\sqrt{2} \cos \theta_1} - 1 \quad (7)$$

但し式 (7) は全ての結晶粒が独立して式 (5) に従うとしている。磁石の配向度が高くなるに従い θ_1 は小さくなり、完全配向では 0 となる。

Fig. 4 に保磁力変化率の配向度依存性について、EBSD 測定と上述した磁壁移動モデルからの計算値と、磁気特性測定による実測値を示す。破線は配向分布関数 $P(\theta)$ がガウス分布で

Fig.3 Data based on pole figure by EBSD and calculated alignment distribution using EBSD data. The alignment distributions are similar to a Gaussian distribution and the approximate Gaussian distribution has $\sigma=19^\circ$ for the 0.17 T alignment magnetic field and $\sigma=12^\circ$ for the 1.7 T alignment magnetic field. The difference between magnets without Dy (Sample D) and with Dy (Sample E) is very small.

Fig.4 Expected coercive force using EBSD data and the Gaussian distribution function. Experimental data in this figure was obtained by magnetic properties measurement. The calculated alignment has good agreement with experimental data but the coercive force is different for each. This difference in coercive force might come from the postulation that all $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains follow $1/\cos\theta$.

あるとした場合の計算値である。配向度については、EBSD データから求めた計算値と磁気特性による実測値は良く一致した。一方、保磁力変化率は EBSD 測定の配向分布から得られた計算値と磁気特性による実測値は大きく異なる結果となった。また Fig. 1 の保磁力変化率の配向度依存性と、配向分布をガウス分布として計算した線を比べると、大きく異なることが分かった。

この計算値と実測値の相違は、今回の保磁力変化率の計算は全ての結晶粒が $1/\cos\theta$ に従い磁化反転すると仮定していることから生じている可能性がある。この保磁力変化率の計算値と実測値の差は、c 軸が容易磁化方向から傾いた結晶粒の粒界にあると考えられるピニングサイトに磁壁が強くピン止めされており、そこから磁壁が外れると磁壁は次のピニングサイトまで移動するが、そのピニングサイトのピン止め力が弱ければそこには磁壁はとどまらず、次のピニングサイトまで移動する、つまり磁壁は弱いピニングサイトしかもたない結晶粒にはとどまらず移動すると仮定すると説明できるように思われる。高い配向の磁石では容易磁化方向から c 軸が大きく傾いている結晶粒の数は少なくなるため強いピニングサイトの数は少なくなり、保磁力は当初に仮定した $1/\cos\theta$ に従い磁化反転するようになると考えられる。このように考えると、磁壁移動モデルは、配向した磁石では磁壁がピニングサイトから外れた時に、複数の結晶粒を飛び越え移動することを考慮した磁壁移動モデルに修正する必要があると思われる。

4 結 言

本論文では EBSD 測定から得られた配向分布の測定値を用いて配向度と保磁力変化率の計算を試みた。Dy を含まないサンプルと Dy を含んだサンプルを比較すると、配向磁場が同じであるならば配向分布はほぼ等しく、差は見られなかった。計算から求めた配向度は磁気特性測定の実測値と良く一致したが、保磁力変化率は磁気特性測定による実測値と大きく異なった。この相違はすべての結晶粒は互いに独立して $1/\cos\theta$

に従うとした仮定に問題があるのではないかと推測される。NdFeB 焼結磁石の磁化反転は強くピン止めされた磁壁がピニングサイトから外れたとき、ピニング力の弱い複数の結晶粒を飛び越え磁壁移動が起こることにより磁化反転が進むと考え、計算と実測から得られた保磁力変化率の差を説明できると考えられる。この反転メカニズムにより、磁石の保磁力付近では急激に結晶粒の磁化反転が進んでいくと推測される。

文 献

- 1) E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth: "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys", *Philos. Trans. Roy. Soc. A*, **240**(1948)599-642.
- 2) H. Kronmüller, K. D. Dust, G. Martinek: "Angular dependence of the coercive field in sintered $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ magnets", *J. Magn. Magn. Mater.*, **69**(1987)149-157.
- 3) D. Givord, M. Rossignol, V. M. T. S. Barthem: "The physics of coercivity", *J. Magn. Magn. Mater.*, **258**(2003)1-5.
- 4) R. W. Gao, D. H. Zhang, H. Li, J. C. Zhang: "Effect of the degree of grain alignment on the hard magnetic properties of sintered NdFeB magnet", *Appl. Phys. A*, **67**(1998)353-356.
- 5) Y. Matsuura, R. Ishii, J. Hoshijima: "Relation between $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grain alignment and coercive force decrease ratio in NdFeB sintered magnets", *J. Magn. Magn. Mater.*, **336**(2013)88-92.
- 6) Y. Matsuura: "NdFeB syouketsujisyaku no hojiryoku gensyouritsu no haikoudo izonsei to hojiryoku mekanizumu", *Kinzoku*, **83**(2013)120-124.
- 7) Y. Matsuura, N. Kitai, R. Ishii, M. Natsumeda, J. Hoshijima: "Recoil curve properties and coercive force decrease ratio in NdFeB sintered magnets", *J. Magn. Magn. Mater.*, **346**(2013)113-117.
- 8) E. Kondorskii: "ZUR FRANGE DER NATUR DER KOERZITIVKRAFT", *Comptes Rendus (Doklady) de l'Academie des Sciences de l'URSS*, **15**(1937)457-459.