研究論文

Nd-Fe-B 系焼結磁石における着減磁領域の伝播機構

小林 久理眞, 漆畑 貴美子

静岡理科大学 理工学部物質生命科学科, 〒437-8555 袋井市豊沢 2200-2.

Propagation mechanism of magnetized and demagnetized regions in Nd-Fe-B sintered magnet

Kurima KOBAYASHI and Kimiko URUSHIBATA

Dept. Materials and Life Science, Shizuoka Institute of Science and Technology, 2200-2 Toyosawa, Fukuroi 437-8555, Japan.

Received October 3, 2014

ABSTRACT

Nd-Fe-B sintered magnet is one of the most interesting materials especially for applications in EV and HV motor parts. This study deeply concerns to coercivity of the magnets, and that also relates to the serious Dy resource problem being watched recently. We investigated the magnetization and demagnetization mechanisms in commercial NEOMAX-48 magnet using EBSD, MFM, and Cs-TEM. The orientation of crystal grains mainly on c-plane (EBSD), domain structures of magnetized and demagnetized regions including the intermediate states (MFM), and the chemical composition and crystal and micro-structures including the thickness (Cs-TEM), all at the same position in the same magnet sample were studied. The propagation of magnetized and demagnetized regions surrounding the miss-orientated small number of grains was observed. The grain boundaries (GB) between (A) magnetized-magnetized grains and between (B) magnetized-demagnetized grains are similar thickness of 1.2–2.0 nm and similar amorphous structure including about 30 % of Fe, except the different oxygen contents of 10 % (A) and 40 % (B). As conclusion, the magnetic states of surface grains are mainly governed by the magnetic flux from the inside grains, and the GBs ((A) and (B)) have no specific different characteristics as chemical composition and crystal structure.

KEY WORDS

Nd-Fe-B magnets, Magnetization and demagnetization processes, grain boundary in sintered magnets, domain structure, orientation of crystal grains

1 はじめに

ネオジム (Nd-Fe-B) 系焼結磁石は、現在の代表的な永久磁石である。とくに自動車部品応用では、500 K 付近の保磁力を、応用上十分な大きさに保つために、従来は Dy や Tb 金属を試料全体の 10 wt.% 程度添加しており、それが近年の Dy 資源問題の原因となっている。いくつかの研究プロジェクトの進行により、省 Dy 金属ネオジム磁石の調製が可能になったが、保磁力発現機構の研究が、現時点でも重要な研究課題であることには変わらない。

本研究では、試料として市販の NEOMAX-48 焼結磁石を用いて、その着減磁過程の中間段階を含めた着減磁領域の伝播、広がり、主に試料表面の磁気力顕微鏡 (MFM) 観察により検討する。その際、各結晶粒子の配向状態は EBSD (電子線後方

散乱回折法) を用いて観察し、とくに、配向不良結晶粒子付近の着減磁領域の形成に注目する。さらに、配向試料の c 面における着磁及び減磁領域の観察では、着磁および未着磁領域の境界や、磁化反転後の単磁区領域と多磁区領域の境界を形成する粒界に注目して、Cs-TEM (加速電圧収差補正走査型透過電子顕微鏡 (STEM)) により結晶粒界を詳細に観察する。それにより、磁氣的に、協同的にふるまう結晶粒子群と、異なる磁化状態をとる粒子間の結晶粒界に、組成や結晶構造上の相違があるかどうかを検討する。

本研究は、今後本グループにおいて進展する、ネオジム焼結磁石の微細結晶粒子径高保磁力焼結磁石、結晶粒界に Tb を拡散させた高保磁力焼結磁石に関する、同様の解析、検討の出発点となるものである。

2 実験と結果

2.1 試料

本研究に用いた試料は市販の NEOMAX-48 試料(日立金属(株))であり, 希土類成分約 32 mass% の標準組成で, 微量添加成分として Cu 及び Al を 0.1~0.3 mass% 含有している. また, 酸素も 0.2~0.5 mass% は含有している. 試料のサイズは約 $2\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ (c) であり, c 面とそれに垂直方向にほぼ直方体状に切り出している. 本報告中の c 面観察と a-b 面観察とは, それぞれ c 結晶軸に垂直面と, その面に垂直方向の研磨面に対応している.

2.2 着減磁過程の磁気測定

着減磁過程の磁気測定法として, 本グループでは「ステップ法」と呼ぶ方法を用いてきた¹⁻³⁾. この手法では, ヒステリシス曲線の第 1 及び第 2, 3 象限で, 別々に, 多数のマイナーループを, 漸次最大印加磁場を増加させつつ, 連続して測定する. 別々に測定するため, 第 1 象限のマイナーループ群は着磁過程, 第 2, 3 象限のマイナーループ群は減磁過程に対応する. 重ねて言えば, 各マイナーループで印加する磁場の方向は同じで, 決して反対方向の磁場は印加しない. 測定法と解釈の詳細は, 参考文献(1)-(3)に解説したので, 参照されたい.

測定された各マイナーループで得られるデータは, 漸次増加する最大印加磁場下の磁気分極($J(H_{\text{appl.}})$), 印加磁場をゼロに戻した際の(残留)磁気分極($J_r(H_{\text{appl.}})$)である. 第 1 及び第 2, 3 象限の両方で, これらの磁気分極の差異($\Delta J = J(H_{\text{appl.}}) - J_r(H_{\text{appl.}})$)は, 1 つのマイナーループの磁場印加により増減する磁気分極で, これは両象限ともに磁壁運動による磁気分極の増減である. とくに, 第 2, 3 象限では, これを J_{RDWM} と表示して, 着磁された領域(c 面の試料表面以外のほとんど)内に, 再度発生する磁壁運動(再生成された多磁区領域内)という意味で, 「Reproduced domain wall motion (RDWM)」と呼んでいる.

Fig. 1 に示したのは, Fig. 1 (a) が第 1 象限のステップ法測定により得られた NEOMAX-48 試料の $J(H_{\text{appl.}})$, $J_r(H_{\text{appl.}})$, 及び ΔJ である. また, Fig. 1 (b) に示したのは, 同測定により得られた第 2, 3 象限の $J(H_{\text{appl.}})$, $J_r(H_{\text{appl.}})$, 及び J_{RDWM} 測定, 解析結果である. 両象限の横軸の印加磁場としては, 試料形状による反磁場を補正してある. その結果, 着磁過程では 1 MA/m 付近までは, ΔJ が観察され, 試料全体としては多磁区領域が残留していることが, 確認される. 一方, 減磁過程では, 一旦, 4 MA/m 程度の磁場印加で着磁されており, 試料全体が単磁区状態になった後の減磁挙動であるので, 保磁力の -1.2 MA/m 付近までは J_{RDWM} は観察されない. しかし, 保磁力を超えたところから -1.5 MA/m 付近までは J_{RDWM} が観察されて, 試料内に再多磁区化領域が発生していることが確認できる. それ以上の印加磁場下では, 再び J_{RDWM} は観察されなくなり, 逆方向への着磁がほぼ完了したと考えられる.

このようなステップ法の測定結果に基づき, 各象限の代表的なマイナーループの残留磁化状態において磁区構造を観察した.

2.3 結晶粒子の配向方向測定

Fig. 2 に示したのは, 本研究で詳細に検討した試料 c 面表面の, EBSD (電子線後方散乱回折法) による結晶粒子の配向状態の観察結果である. 5~10 μm 程度の径の結晶粒子が, この c 面表面を, 密に充填された状態で構成していることが確認できる. 試料表面は, c 面とそれに垂直な a-b 面ともに, ダイヤモンド懸濁液(1 μm 径)を用いてバフ研磨で最終研磨した. 表面の黒い細線は結晶粒界であり, 濃い色で着色された粒子群は, 観察面にほぼ垂直に c 結晶軸を向けている. 一方, 少数の白く見える粒子は, 同 c 軸が Fig. 2 (右) に示したように大きく傾き(c と表示した矢印が c 軸), 面内方向を向いている粒子である. 多くの結晶粒子はよく配向しており, 少数の粒子のみが配向が悪いことが確認できる.

以後の磁気力顕微鏡(MFM)観察や, それに続く Cs-TEM 観察では, Fig. 2 の観察位置を固定して, 同様の研磨状態の各表面の着減磁過程の磁区構造を観察, 解析した.

Fig. 1 The results of analysis using the step method of NEOMAX-48 magnet. (a) magnetization and (b) demagnetization processes (after correction of demagnetizing field ($N = 0.24$)).

Fig. 2 A result of Electron backscatter diffraction (EBSD) on c-plane of the sample in this study (NEOMAX-48).

2.4 MFM による磁区構造観察

磁区構造観察結果については、はじめにa-b面のMFMによる観察結果について述べる。なお、これから示す磁区構造は、c面観察結果も含めて、すべて残留磁化状態のそれらであることを、再度強調しておく。

Fig. 3 (a)は熱消磁状態(T.D.S.)から始まり、順次MFM像上に表示した磁場を印加した後、残留磁化状態で観察したa-b面上の磁区構造である。なお、(+)とは着磁過程の第1象限内、(-)とは減磁過程の第2,3象限内の残留磁化状態である。大変に興味深いのは、熱消磁状態ではほとんどの結晶粒子に磁区のストライプ(画像中の上下方向)が認められるのに対し、+10 kOe印加後から+50 kOe印加までの着磁過程、さらに、-5 kOe印加から-50 kOe印加までの減磁過程の、全ての残留磁化状態の磁区構造では、磁区のストライプは認められないことである。なお、図中には示さないが、着磁過程の+5 kOe印加では、まだストライプ状の磁区が部分的に観察できる。以上の知見は、着減磁過程の中間状態も含めて、試料側面(a-b面)は面全体として単磁区状態にあり、おそらく試料全体としての磁気エネルギーを低下させるように振る舞っていることを示唆している。この点については、考察の部分でも、再度詳しく取り上げる。

次に、Fig. 3 (b)にはc面の磁区構造観察結果を示す。ここでもa-b面上の磁区構造観察と同様に、画像上にマイナーループの最大印加磁場を示した。熱消磁状態(T.D.S.)に見られる迷路図形は、MFMの観察でN極とS極が白黒部分として観察されることから、(多)磁区構造が全面に広がっていることを意味する。+10 kOe印加後には、模様の異なる迷路図形を示す領域と、単色化した(着磁された)領域が存在する磁区状態に変化する。最大印加磁場が+50 kOeになると、多くの結晶粒子は単磁区化して、面積の20%程度に多磁区構造領

(a)

(b)

Fig. 3 Images of Magneto-force microscopy (MFM) on a-b plane (a), and c-plane (b) including the intermediate stages of magnetization and demagnetization processes (Images are the same position and also with Fig. 2 (EBSD result)).

域が残存する粒子群が認められる。逆方向の磁場を印加(ヒステリシス曲線の第2,3象限に相当)すると、-5 kOeでは多磁区粒子の面積が増加する。さらに、-14 kOeの保磁力付近のc面では、多くの粒子が多磁区状態に戻り、さらに、-50 kOeを印加した後の残留磁化状態では、(+)方向の場合と類似した単磁区化された領域主体の磁区構造となる。

2.5 粒子の配向と周辺粒子群への影響

Fig. 2及びFig. 3 (b)に示したように、配向不良状態の結晶粒子の周囲の結晶粒子群の、中間状態も含めた、着減磁過程の磁区構造を観察することは、興味深い。例えば、Fig. 3に見られるc軸がほぼ面内を向いている2粒子は、Fig. 3 (b)の各画像にも捉えられていて、同図+50 kOe印加後の残留磁化状態では、右(1)粒子の右側と、左(2)粒子の下側に多磁区状態の粒子群が広がっている。このことは、印加磁場方向が逆転した第2,3象限の-20 kOe、-50 kOe印加後の残留磁化状態でも同様で、(1), (2)の配向不良粒子の近傍に対する磁束の出入

りの状態について、情報を与えていると考えられる。この点も考察でふれる。

2.6 Cs-TEM による粒界観察結果

Fig. 4には、Fig. 3 (b)に示した表面粒子群の磁区構造観察結果から、+50 kOe印加後でも、(A)着磁粒子ー着磁粒子粒界及び(B)着磁粒子ー未着磁粒子粒界となる、それぞれの粒界をCs-TEMで観察した結果を示す。倍率を変化させて観察したが、ここでは1例のみを示す。どちらの粒界でも共通する観察結果は、(1)粒界相がアモルファス相で、部分的に酸化物相が認められること、(2)粒界相自体にFe成分(30%前後)が検出されることである。一方、この2つの観察粒界で異なるのは、(A)粒界は酸素含有量が10%程度であるのに対し、(B)粒界では40%程度の高濃度である点である。観察箇所数が少ないので、(A)及び(B)粒界で、常に上記の知見が成り立つかどうかは不明であるが、本観察の範囲内では以上の結果が得られた。

3 考 察

はじめに、NEOMAX-48試料のc面に垂直な研磨面(a-b面)の観察結果について考える。本報告の観察では、この面の残留磁化状態の磁区構造は、熱消磁状態と初磁化時の+10 kOe程度の、比較的小さな印加磁場までの残留磁化状態を除いて、常に面全体の結晶粒子が、以下に引用する山本らが明らかにしたように、単磁区様の挙動を示していると考えられる。すなわち、(旧)住友金属(株)の山本ら⁴⁾が、Spring-8における磁気円二色性ー光電子顕微鏡(XMCD-PEEM)法による磁区構造観察で、磁気消磁状態のDy少量含有Nd-Fe-B系焼結磁石の

a-b面磁区構造は、全面が単磁区状態にあることを報告していることに対応している。すなわち、山本らの知見は、磁気消磁状態で試料全体としての磁化が消失しているにもかかわらず、試料側面に対応するa-b面は、全体として単磁区状態にあることを示している。すなわち、試料内部と側面(a-b面)の磁化方向は、おそらく逆向きで、総和として磁気消磁状態にあると考えられる(Fig. 5参照)。

文献(5)に本グループからの報告として示したように、NEOMAX-48試料表面を機械的に研磨すると、a-b研磨面では、平均として5.5 μm 程度の深さまでの層の保磁力が顕著に低下する。したがって、同面の粒子群は容易に磁化反転する。Fig. 5に示すように、ネオジム焼結磁石試料は、試料全体としての磁化(磁束密度)を小さくすることで、磁気エネルギーが低下する。したがって、試料内部粒子群からの磁束を直列配置で感じているc面表面上の粒子群は別として⁹⁾、内部からの磁束に対して並列に配置して、比較的自由に磁気秩序を形成できるa-b研磨面内の粒子群は、常に上記のように振舞うことが考えられる。

上述のa-b研磨面(層)の結晶粒子群の磁氣的振る舞いの、試料全体の着減磁挙動への影響の、より総合的な研究は近く報告する⁶⁾。

c研磨面上の結晶粒子群の磁氣的振る舞いは、試料内部の結晶粒子のそれと深く関連していると考えられる。とくに、Fig. 2及びFig. 3 (b)で示した2結晶粒子と近傍の結晶粒子群の磁氣的相関は、試料内部にも存在すると考えられる配向不良粒子の磁束還流状態と、磁化反転領域の発生機構の関連について、大きな示唆を与える。すなわち、全体としてc軸配向状態にある焼結磁石表面や内部に存在する配向不良粒子は、配向方向に「横槍」を入れる形で磁束を発生しており、近隣の結晶粒子の磁化反転を引き起こす局所磁場を発生していると、見なすことができる。現時点では、配向不良粒子の存在確率、分布状態について、NEOMAX-48試料以外の試料も含めた系統的な検討は終了していないが、本グループで計画している3試料全体の様子が判明すれば、さらに詳細な考察が可能となると考えている。

Fig. 4 The results of Spherical aberration corrected Scanning Transmission Electron Microscope (Cs-TEM) at the (A) magnetized-magnetized grain boundary and at (B) magnetized-demagnetized grain boundary (The same position with Fig. 2 and with Fig. 3).

Fig. 5 Schematic of c- and a-b planes arrangements in the NEOMAX-48 sample.

c研磨面上の結晶粒子群は、Fig.5に示すように、内部結晶粒子群と直列に配置する関係にある。したがって、同粒子群の磁気挙動は、c面の磁氣的劣化層直下の粒子群に強い影響を与えと考えられる。このことは、試料全体の保磁力や、c面表面で観察される磁区構造と内部のその相関関係を理解するために、極めて重要な点であるが、この点もいずれ詳細に報告する⁹⁾。

考察の最後に、c面上の着磁粒子と未着磁(多磁区状態)粒子の粒界部分のCs-TEMによる観察、解析結果について考察する。今回観察した(A)着磁粒子ー着磁粒子粒界及び(B)着磁粒子ー未着磁粒子粒界の2つの観察結果は2.6節ですでに説明したとおりである。問題は、(A)及び(B)粒界には本質的な差異が存在して、そのため、着磁粒子間の磁氣的連動性が確保されたり、切断されたり、することがあるのか、という問題である。観察例がそれぞれ1例ずつであるため、推定の域を出ないが、着減磁過程を中間状態も含めて観察したMFM像からすると、着減磁領域の広がり方、その未着磁領域との境界は、内部粒子群の着減磁状態からくる磁束が、表面粒子群に与える影響に支配されていると考えられる。すなわち、内部からの磁束(flux)が、そのc面上の空間的分布を変化させることにつれて、c面上の着減磁領域の模様が変化して、c面上の各結晶粒子の「単磁区ー多磁区状態間の遷移」を引き起こしていると考えている。この点は、他の試料や、本試料の観察箇所を増やして、さらに検討する必要がある。

4 結 言

NEOMAX-48焼結磁石について、残留磁化状態における、EBSDによる結晶粒子配向状態観察、MFMによるそれら配向不良粒子近傍に注目した着減磁過程の磁区構造観察、さらに着磁粒子間と着磁ー未着磁粒子間の粒界のCs-TEM観察、解析を系統的に行った。その結果、配向不良粒子が近隣の粒子群の着減磁挙動に強く影響することを確認した。しかし、着

磁粒子間と着磁ー未着磁粒子間の粒界には、酸素濃度を除くと大きな相違は認められず、現在のところ、着磁、減磁領域は、試料内部からの磁束の変化につれて変化して、粒界の性質で区別できる差異は生じないと考えている。今後、他の特徴的な試料についての、同様の系統的研究で、より詳細な解析を行う予定である。

謝 辞

本研究は、科学技術振興機構(JST)の産学共創基礎基盤研究プログラム「革新的次世代高性能磁石創製の指針構築」からの研究助成を受けて遂行された。助成に対し、深く感謝する。また、本論文に関するデータ取得では、本学先端機器分析センターの早川一生技術課長と、総合技術研究所特別研究員の鈴木俊治博士と久野智子氏の助力を受けたので、3氏に深く感謝する。

文 献

- 1) K. Kobayashi, K. Urushibata, T. Matsushita, T. Akiya: J. Appl. Phys., 111(2)(2012)023907.
- 2) K. Kobayashi, K. Urushibata, Y. Une, M. Sagawa: J. Appl. Phys., 113(2013)163910.
- 3) K. Kobayashi, K. Urushibata, T. Matsushita, S. Sakamoto, S. Suzuki: J. Alloys and Compounds, 615(2014)569-575.
- 4) S. Yamamoto, et al.: "Magnetic-domain structure analysis of Nd-Fe-B sintered magnets using XMCD-PEEM technique", Mater. Trans., 49(10)(2008)2354-2359.
- 5) M. Nakamura, K. Urushibata, K. Kobayashi, S. Sugimoto: "Effects of mechanical polishing of different crystal planes on coercivity of Nd-Fe-B sintered magnets", Proc. of the 22nd Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and Their Applications, Nagasaki, Japan, (2012)(9/3-9/5), pp.232-235.
- 6) K. Kobayashi: Phy. Rev. B., to be proposed.