Magnetization Process and Magnetic Microstructure of Nd-Fe-B HDDR Magnets

T. Maki and S. Hirose

Hitachi Metals, Ltd., 2-15-17 Egawa, Shimamoto-cho, Mishima-gun, Osaka 618-0013, Japan

The magnetization process of an Nd-Fe-B hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination (HDDR) magnet was studied by measuring its initial recoil curves. When compared with those of Nd-Fe-B sintered, HDDR and melt-spun magnets, the behavior of the initial recoil curves of the HDDR magnet was similar to that of the sintered magnet when the applied magnetic field was relatively small. The behavior of the initial recoil curves of the HDDR magnet became similar to that of the melt-spun magnet when the applied field became larger. The magnetic microstructure of the HDDR magnet was observed by means of a magnetic force microscope (MFM). When the HDDR magnet was thermally demagnetized, the distance of two domain walls was smaller than the average grain size of the HDDR magnet. On the other hand, the distance of two domain walls was larger than the average grain size of the HDDR magnet when the magnet was magnetically demagnetized. These results suggest that the HDDR magnet contains a multi-domain structure when the magnet is thermally demagnetized or when the applied field is relatively small. However, the HDDR magnet has only a single-domain structure after the application of sufficiently large fields.

Key words: HDDR, magnetization process, MFM, Nd₂Fe₁₄B, recoil curve

Nd-Fe-B 系 HDDR 磁粉の磁化過程および磁区構造変化

榎 智仁・広沢 哲

日立金属株式会社, 大阪府三島郡島本町江川 2-15-17 (〒618-0013)

1. はじめに

Nd-Fe-B系HDDR磁粉は 0.3 μm程度の微細な結晶粒を有しており^{1,2)}, 磁粉状態で高保磁力が得られること, 異方性化が可能であることから異方性ボンド磁石用磁粉として広く用いられている. Nd-Fe-B系材料の主相であるNd₂Fe₁₄B化合物は単磁区となる臨界粒径が 0.3 μm以下と計算されており^{3,4)}, HDDR磁粉の結晶粒径が単磁区臨界粒径付近であることからその磁区構造が多磁区であるか単磁区であるかははっきりしていない. Ueharaら⁵⁾, Thompsonら⁶⁾はNd-Fe-B系HDDR磁粉の磁区構造をローレンツ顕微鏡によって観察し, 熱消磁状態においては結晶粒内に磁壁が存在することを報告している. しかしながら, TEMによる磁区観察においては薄膜試料作製中の表面欠陥の生成とそれに伴う磁区構造変化の可能性が否定できない. また磁区観察により得られる情報は局所的であるため, HDDR磁粉の磁区構造については全体の磁氣的挙動を理解した上で総合的に議論する必要がある.

筆者らは以前に, Nd-Fe-B系磁石のリコイルカーブと単磁区粒子を仮定した計算によるリコイルカーブの比較から, HDDR磁粉は着磁後の減磁過程において磁壁移動を含まない単磁区的挙動であることを報告した⁷⁾. 本報告ではNd-Fe-B系焼結磁石, HDDR磁粉, 超急冷磁粉の初磁化過程のリコイルカーブを測定し, 磁氣的挙動の違いを比較した. さらにバルク試料を用いた磁区観察によって初磁化および減磁過程における磁区構造を調べ, リコイルカーブ測定から得られた結果と合わせてHDDR磁粉の磁化過程およ

び磁区構造変化を考察した.

2. 実験方法

試料は等方性試料として Nd-Fe-B 系等方性焼結磁石, 等方性 HDDR 磁粉および Nd-Fe-B 系単相超急冷磁粉の 3 種類, 異方性試料として Nd-Fe-B 系異方性 HDDR ボンド磁石 (日立金属(株)製 High-B 材) を用意した. 各試料の特徴を Table. 1 に示す. 等方性焼結磁石および異方性 HDDR ボンド磁石は 2.8 mm 角のものを用意した. 等方性 HDDR 磁粉および単相超急冷磁粉は直径 300 μm 以下の球状粉末および扁平状粉末をパラフィンで固めて VSM 用試料とした. なお等方性試料については磁界配向を行わなかった. 初磁化過程のリコイルカーブ測定には超電導 VSM を用いて行った. 40~400 kA/m 刻みでリコイルカーブを測定し, 最大印加磁界は 4000kA/m とした. なお測定結果に対し反磁界補正は行わなかった.

磁区観察用試料には配向方向を明確にするため, 異方性

Table 1 Characteristics of samples.

	Sample description	Rare-earth content (at%)	Grain size (μm)	Coercivity (kA/m)
Isotropic	Sintered	14.0	5	1196
	HDDR	12.8	0.3	1255
	Melt-spun	13.2	0.05	1307
Anisotropic	HDDR	12.2	0.3	915

Fig. 1 Initial recoil curves of isotropic (a) sintered, (b) HDDR, and (c) melt-spun magnets.

HDDR ボンド磁石の配向方向に垂直な面をアルミナバフ研磨したものを用いた。観察には磁気力顕微鏡 (MFM) を用いた。試料の着磁・減磁はパルス着磁機を用い、同一試料で熱消磁状態および磁界消磁状態 (着磁磁界 4000 kA/m 印加後に減磁磁界 1000 kA/m 印加) の磁区観察を行った。

3. 結果

3.1 初磁化過程のリコイルカーブ

Fig. 1 に Nd-Fe-B 系等方性焼結磁石, 等方性 HDDR 磁粉, 単相超急冷磁粉の初磁化リコイルカーブ測定結果を示す。

Fig. 2 Initial recoil curves of an anisotropic Nd-Fe-B HDDR bonded magnet.

す。Fig. 1(a)の等方性焼結磁石は比較的小さい印加磁界で急激に磁化され, リコイルカーブは急峻な傾きを有する曲線となった。またFig. 1(c)に示した単相超急冷磁粉のリコイルカーブは第一象限において印加磁界の大小によらず直線的で互いに平行であった。これらの挙動は減磁過程におけるリコイルカーブの挙動と同様であり⁷⁾, 焼結磁石が磁壁移動を含む多磁区構造の磁化過程, 単相超急冷磁粉が磁壁移動を含まない単磁区構造の磁化過程であることを示している。一方Fig. 1(b)の等方性HDDR磁粉においては, 低印加磁界($H = 0 \sim 800$ kA/m)ではリコイルカーブは比較急峻な傾きを示したが, それ以降では互いに平行な直線に変化していた。この挙動は低印加磁界側においては焼結磁石に近く, 高印加磁界側においては単相超急冷磁粉と同様であるといえる。このことから, 等方性HDDR磁粉は熱消磁状態から低磁界を印加した時点までは多磁区構造が含まれた磁区構造であり, より高磁界を印加した後は単磁区構造のみとなっている可能性がある。

次にリコイルカーブの挙動におよぼす配向度の影響を調べるため, 異方性 HDDR ボンド磁石の初磁化リコイルカーブを測定した結果を Fig. 2 に示す。なお試料は特殊な方法で配向させており, 測定前は熱消磁状態と同じ状態を保っている。異方性 HDDR ボンド磁石においても等方性 HDDR 磁粉と同様な挙動を示しており, 上述した磁区構造は配向度に関わらず存在すると考えられる。

3.2 MFMによる磁区観察

異方性 HDDR ボンド磁石の配向方向に垂直な面の MFM 観察結果を Fig. 3 に示す。なお紙面前方に向かう磁束は明るく, 紙面後方に向かう磁束は暗く表示されている。Fig. 3(a)に熱消磁状態の MFM 像を示す。MFM 像における明暗の境界が磁壁の位置であるとする, 隣り合う磁壁の間隔は $1 \mu\text{m}$ 以下のものがほとんどであった。Fig. 3(b)に示した熱消磁状態の MFM 像を一部拡大した図を見ると, 矢印で示した部分に代表されるように隣り合う磁壁の間隔が

Fig. 3 MFM images of the thermally demagnetized state (a), (b) and magnetically demagnetized state (c), (d) of an Nd-Fe-B HDDR bonded magnet.

0.1~0.3 μm で連続的に存在する様子が観察された。この間隔は HDDR 磁粉の平均結晶粒径 0.3 μm よりも狭く、結晶粒界に沿って磁壁が存在するとは考えにくい。従って磁壁は結晶粒界・粒内に関わらず存在しており、熱消磁状態の HDDR 磁粉には多磁区構造が存在していることを示していると考えられる。

続いて着磁磁界 4000 kA/m を印加した後、減磁方向に磁界 1000 kA/m を印加して磁界消磁状態とした試料の MFM 像を Fig. 3(c) に示す。熱消磁状態の MFM 像と比較すると磁壁間隔は広がっており、Fig. 3(d) の拡大図において矢印で示すように磁壁間隔は 0.3 μm 以上であった。これは磁壁が結晶粒内から取り除かれた可能性を示しており、着磁後の減磁過程においては多磁区構造がほとんど存在していないと考えられる。以上のことは、初磁化リコイルカーブおよび減磁リコイルカーブから推察した内容と一致している。

さらに、Fig. 3(c) に示した磁界消磁状態の MFM 像からは図中破線部分のように連続する磁壁に囲まれた一つの磁区の大きさが 3~4 μm のものが観察された。これは数 μm

範囲で結晶粒の磁化が同方向を向いていることを表している。減磁過程において HDDR 磁粉の各結晶粒は単磁区構造となっているが、磁化反転の際には個々の結晶粒が独立に反転するのではなく、ある程度まとまった範囲の結晶粒で形成された磁区の境界が移動する形で磁化反転している可能性がある。その場合、保磁力を決めているのは磁区境界において磁壁の移動を妨げている組織や構造であると予想される。

4. まとめ

Nd-Fe-B 系等方性焼結磁石、等方性 HDDR 磁粉、単相超急冷磁粉の初磁化リコイルカーブを測定した結果、等方性 HDDR 磁粉は低磁界において焼結磁石に近く、高磁界において単相超急冷磁粉と同様な挙動を示した。この挙動は異方性 HDDR ボンド磁石においても確認された。

異方性 HDDR ボンド磁石の MFM 観察を行った結果、熱消磁状態では隣り合う磁壁の間隔が平均結晶粒径よりも

狭いものが観察されたが、磁界消磁状態における磁壁の間隔は平均結晶粒径以上であった。

以上の結果から、Nd-Fe-B 系 HDDR 磁粉は熱消磁状態から低磁界を印加した時点までは多磁区構造が含まれた磁区構造であるが、より高磁界を印加した後は単磁区構造のみとなっていると考えられる。

また、磁界消磁状態の MFM 像からは連続する磁壁に囲まれた一つの磁区の大きさが 3~4 μm のものが観察された。このことは、HDDR 磁粉は減磁過程において結晶粒の集団で形成された磁区の境界が移動する形で磁化反転している可能性があることを示している。今後はこのような集団の挙動が組織や構造を変化させたときに受ける影響を明らかにすることで、減磁過程および保磁力に対する理解がより深まると思われる。

謝辞 磁区観察にご協力いただいた静岡理工科大学 小林久理眞教授、早川一生氏に感謝致します。

References

- 1) T. Takeshita and R. Nakayama: Proceedings of 10th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications at Kyoto, Vol. 1, 551 (1989).
- 2) T. Takeshita and R. Nakayama: Proceedings of 12th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications at Canberra, 670 (1992).
- 3) M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura, S. Hirosawa and K. Hiraga: Proceedings of 4th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys at Dayton, 587 (1985).
- 4) J. D. Livingston: *J. Appl. Phys.*, **57**, 4137 (1985).
- 5) M. Uehara, T. Tomida, H. Tomizawa, S. Hirosawa and Y. Maehara: *J. Magn. Magn. Mater.*, **159**, L304 (1996).
- 6) P. Thompson, O. Gutfleisch, J. N. Chapman and I. R. Harris: *J. Phys. D*, **30**, 1854 (1997).
- 7) 槇, 広沢: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **31**, 189 (2007).

2007 年 10 月 4 日受理, 2008 年 2 月 14 日採録