

科学研究費補助金研究成果報告書

平成21年6月5日現在

研究種目： 特別研究促進費
 研究期間： 2008 ～ 2008
 課題番号： 20900111
 研究課題名（和文） パノスコピック形態制御希土類系高次機能磁性体の高周波・高磁場磁気共鳴
 研究課題名（英文） High frequency and high field magnetic resonance in panoscopic-assembled rare earth magnets
 研究代表者
 加藤 宏朗 (KATO HIROAKI)
 山形大学・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号： 40177465

研究成果の概要：

Nd-Fe-B 系焼結磁石について、最大 140 kOe の磁場を印加し、種々の温度 T_a で熱処理を行なった結果、以下のことが明らかになった。

1. Dy 無添加試料では、Cu を微量添加した場合に $T_a = 500^\circ\text{C}$ 付近で、Cu と Al の両方を添加した試料では $T_a = 550^\circ\text{C}$ 付近のとき、磁場中熱処理による保磁力の顕著な上昇が見られた。
2. DSC の測定から、Cu 添加の試料では 500°C 以上で Nd-Cu 液相が、Cu および Al を添加した試料では Al-Cu 液相が粒界に存在することを示唆した。
3. Dy 部分置換試料の実験から、保磁力が熱処理時に加えた磁場の大きさに対して直線的に増加すること、およびその増加率が、Dy 置換量とともに急激に増大することを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004 年度	18,900,000	0	18,900,000
2005 年度	8,000,000	0	8,000,000
2006 年度	5,200,000	0	5,200,000
2007 年度	2,200,000	0	2,200,000
2008 年度	2,400,000	0	2,400,000
総計	36,700,000	0	36,700,000

研究分野： 磁性材料学、磁気物性学、

科研費の分科・細目： 複合新領域、ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード： 希土類永久磁石、ネオジム磁石、界面ナノ構造、保磁力、結晶場、強磁場

1. 研究開始当初の背景

地球環境に優しい輸送手段として電気自動車 (EV) およびハイブリッドカー (HEV) の開発が急務である。Nd-Fe-B 焼結磁石は、EV や HEV (以下電気自動車と記す) の駆動用大型モータのための最も有望なハード磁性材料である。一般に永久磁石の性能指標である最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ を高めるには、大きな飽和磁化と大きな保磁力をもつことが必要な条件になる。電気自動車で用いるモータでは動作環境が 200°C 以上になるため、保磁力の温度変化を考慮すると室温で 30 kOe もの高保磁力を持つ Nd-Fe-B 磁石が必要とされる。現在市場に出荷されている Nd-Fe-B 焼結磁石では、保磁力上昇のために重希土類元素である Dy や Tb を添加しているが、Dy や Tb の磁気モーメントは Fe と反平行に結合する性質があるため、その添加によって磁化が減少し、従って $(BH)_{\max}$ も小さくなってしまいうる重大な欠点がある。また Dy や Tb は希土類鉱石中の含有量が少なく、原産地が中国にほぼ限定されているという問題がある。そのため、これらの重希土類元素の置換量をなるべく減らした状態で、大きな $(BH)_{\max}$ と高耐熱性を併せ持つ Nd-Fe-B 系磁石の登場が強く望まれている。

ところで、重希土類元素を添加しない Nd-Fe-B 磁石の保磁力は、本来どの程度のポテンシャルを有しているのだろうか。Nd₂Fe₁₄B 単結晶の強磁場磁化曲線の測定 [1] から、室温において困難軸方向の磁化が飽和する、いわゆる異方性磁場の値は 90 kOe に及ぶことがわかっている。すなわち原理的には重希土類元素の添加が無くとも十分大きな保磁力をとるポテンシャルを有している。それにも拘わらず理想的保磁力の1割程度の値しか得られない原因は、主相中の粒界相との界面付近における局所的に異方性の低い部分で、磁化の向きが反対の逆磁区の芽が核発生し、それが容易に磁石全体に広がってしまうため [2] と考えられている。ところで、Nd-Fe-B 焼結磁石の製造プロセスにおける最終段階では、1100°C 程度での焼結処理を行った後、約 800°C での時効処理、そして 550°C 付近での低温熱処理を行う。保磁力を 10 kOe 程度まで向上させるには、この低温熱処理が不可欠であることは良く知られている。Vialらは高分解能 FE-SEM の測定から、低温熱処理後では主相と Nd-rich 粒界相の界面がよりシャープになることを報告 [3] した。一方 Makitaら [4] は、高分解能 TEM, EDX および電子線回折測定から、粒

界相が酸素欠損を持つ CaF₂ 型の NdO_{2-d} であること、および主相 Nd₂Fe₁₄B と粒界相 NdO_{2-d} の界面において、両相の結晶学的方位に特定の対応関係がある事を報告し、点電荷モデルを拡張した局所結晶場相互作用の解析から、このような界面における格子整合性が主相最外殻の Nd 位置における局所的な磁気異方性の減少を緩和し、磁化反転核の発生率を下げることで保磁力増大に寄与するという主張をしている。しかしこの向上した保磁力の値は理想値に比べてまだ遙かに小さい。このことは、格子整合性のある界面の割合が低温熱処理によって多少増加したものの、試料全体としてみれば未だ僅かであることを示唆している。すなわち熱処理による界面での自己組織化のみでは限界があると考えられる。そこで我々は、強磁場による粒界相結晶の配向を検討した。

強磁場を用いて非磁性物質を配向させる試みは、これまで高温超伝導酸化物等幾つかの系において報告されている。たとえば Nd-Cu 液相中に存在する Nd₂Fe₁₄B の微結晶が 1015°C において 50 kOe の磁場中で配向し、その結果室温に冷却した試料の磁化曲線が異方的になっている例 [5] が報告されている。一般に Nd 等の希土類元素を含む結晶では、周囲の配位子から受ける結晶場相互作用によりその軌道準位が分裂するが、その基底 J 多重項の分裂幅 (Crystal field overall splitting) は 1500 K 以上に達する。すなわち 1000°C を越える高温においても全ての軌道状態が占有されず、このためわずかなイオン異方性が生ずる。いま体積 V の粒子がこのような起源でその磁化率に異方性をもつと仮定すると、その磁気エネルギーは磁場 H を印加したとき

$$E_m = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) H^2 \cdot V, \quad (1)$$

と書ける。ここで χ_{\parallel} , χ_{\perp} は結晶主軸およびその垂直方向における単位体積当たりの磁化率である。もし考えている結晶粒が液相中などにあつて、その回転を妨げるものが無いとする。そのとき (1) 式の磁気エネルギー E_m が熱擾乱 $k_B T$ より大きくなるような強磁場を印加すると、磁気トルクによって結晶粒が回転し、容易軸が磁場方向に配列する。上述の実験では Nd₂Fe₁₄B の常磁性磁化率の異方性を利用してこのような結晶配向を誘起させている。

2. 研究の目的

ところで通常プロセスでは Nd-Fe-B 系焼結磁石の主

相の結晶粒は、あらかじめ配向処理されている。そこで我々は、最終ステップである低温熱処理時に強磁場を印加 [6] し、Nd-rich 相も配向させることで、主相・粒界相界面における格子整合状態を試料全体にわたって実現させることを考えた。すなわち Nd-rich 相自体は非磁性体であると考えられるが、Nd 原子を含んでいるので上記の機構により磁場が充分強ければ大きな磁気エネルギーを持ち得ることから、Nd-rich 結晶粒の大きさが一定のサイズ以上であれば磁場によって配向可能と想定した。本報告書ではこのような強磁場熱処理プロセスで作製した一連の試料の保磁力について紹介し、重希土類元素の省使用技術としての可能性について議論する。

3. 研究の方法

試料は 5.0 × 5.0 × 5.5 mm³ の直方体形のもの（容易軸方向が 5.5 mm の辺に平行）を用いた。表 1 に示すように、シリーズ I の Dy 無添加試料では微量添加物 Al, Cu の有無を変えた 4 種類であり、シリーズ II では Al, Cu 添加量を固定して Dy 置換量を変えた 4 種類とした。強磁場中熱処理は白金抵抗加熱型の縦型電気炉を、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センターに設置された、最大磁場 140 kOe の冷凍機冷却型超伝導磁石に組合わせて、 1×10^{-4} Pa 程度の雰囲気下で

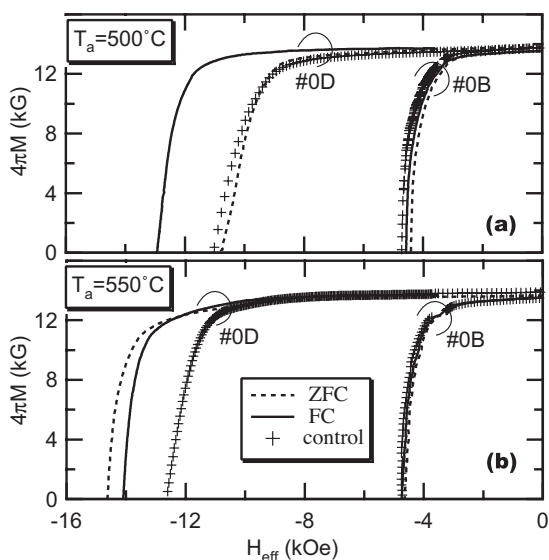


図1 $H_a = 140$ kOe の磁場中で熱処理した試料 0B および 0D の室温における減磁曲線。破線は磁場を切ってから冷却する ZFC モード，実線は磁場印加のまま冷却する FC モード，十字は磁場無しで熱処理した参照試料を表わしている。

表 1 試料の添加物組成。単位 wt%.

series	#	Dy	Al	Cu
I	0A	0	0	0
	0B	0	0.13	0
	0C	0	0	0.13
	0D	0	0.13	0.13
II	Dy0	0	0.21	0.10
	Dy2	2.0	0.23	0.11
	Dy7	6.8	0.20	0.11
	Dy11	10.6	0.21	0.09

行った。熱処理パラメータとしては、室温から温度 T_a ($= 450^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$) までの昇温時間を 30 min., 温度 T_a における保持時間を 180 min. に固定したが、その後の室温までの降温時間は、240 分 (Slow Cool; SC) または 20 分 (Rapid Cool; RC) とした。熱処理磁場 H_a は、室温において昇温開始前から印加を開始し、 T_a における磁場中保持終了後の降温過程では、磁場を印加したまま室温まで冷却する Field-Cooling (FC) と、磁場を除いてから冷却する Zero-Field-Cooling (ZFC) の二つのモードで行った。本論文において結果を示す試料では、 $T_a = 450 \sim 650^\circ\text{C}$ の範囲で系統的に低温熱処理を行っている。磁化測定には最大磁場 100 kOe の冷凍機冷却型超伝導磁石と VSM を組み合わせたものを用いた。減磁曲線は 100 kOe で着磁後、約 2 kOe/min の掃引速度で、主に室温で測定した。一部の試料については高温における磁気特性の変化を調べるために、最大 300°C までの各温度での測定も行った。反磁場補正は、容易軸および困難軸方向において反磁場係数 $N = 0.26$ および $N = 0.35$ を用いて行った。磁化曲線は主に室温 (20°C) で測定したが、一部の試料については最大 300°C まで昇温しながら、その温度依存性を系統的に調べた。主相のスピ再配列温度は Quantum Design 社の PPMS を用いた交流磁化率測定によって評価した。この際印加した交流磁場は振幅 15 Oe, 周波数 200 Hz に固定した。試料の熱分析は SETARAM 社の DSC111 を用い、純 Ar 雰囲気中で昇温・降温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 最高温度 800°C の条件で行った。

4. 研究成果

まずシリーズ I 試料の結果について示す。図1は Al のみを含む試料 0B と、Al, Cu 両方を添加した試料 0D の減磁曲線を示す。図のように 500°C および

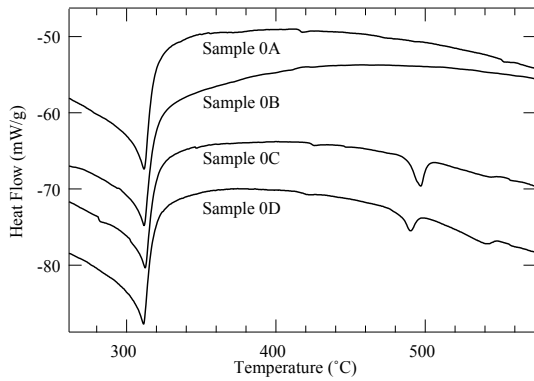


図2 Dy0%の試料0A~0Dの加熱時におけるDSC曲線.

550°Cどちらの場合においても、Alのみを含む試料0Bでは H_a の値によらず減磁曲線がほぼ一致しているのに対して、試料0Dにおいては、 $T_a=500^\circ\text{C}$ のときFCモードが、 $T_a=550^\circ\text{C}$ では、FCとZFCの両モードで磁場中熱処理による保磁力の顕著な増加が見られる。系統的な実験の結果、これ以外の熱処理温度領域では磁場中熱処理による保磁力の顕著な上昇はみられないことがわかった。このように特定の T_a においてのみ顕著な磁場効果が見られる原因を調べるために、これらの試料についてDSCを用いて熱分析を行った結果を図2に示す。図のように昇温モードではすべての試料において310°C付近で大きな吸熱ピークが観測されている。このピークは言うまでもなく主相Nd₂Fe₁₄Bのキュリー温度に対応したものである。これらの大きなピークに加えて、Cuを含む試料0Cおよび0Dにおいては500°C付近で、更に

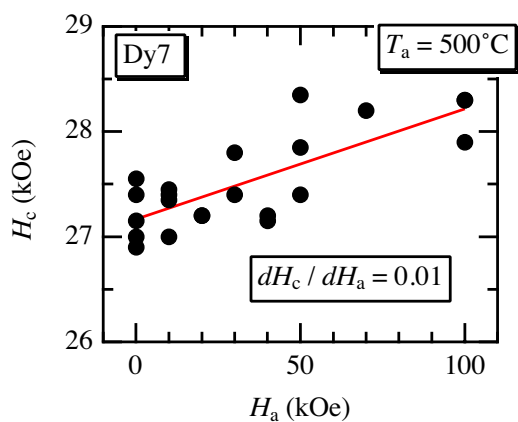


図3 Dy7%置換試料について、 $T_a=500^\circ\text{C}$ で熱処理した後の保磁力 H_c と熱処理時の印加磁場 H_a の関係。

CuとAlの両方を含む試料0Dでは550°C付近で小さな吸熱ピークが確認できる。500°C付近のピークについてはNd-Cu二元系における共晶点(Nd₃₀Cu₇₀, $T=500^\circ\text{C}$)に[7], 550°Cのピークについては、Al-Cu系の共晶点(Al₁₇Cu₈₃, $T=548^\circ\text{C}$) [8]に対応していると考えられる。すなわちこれらの温度においてはNd-CuやAl-Cuなどの液相が粒界に存在し、これらと共存するNd-rich固相が磁場中で回転するのを容易にしていることが示唆される。一方、Dyを10%置換してAl, Cuの有無を変えた各試料について同様な実験を行った場合にも、Cuを添加した試料において、500°C付近と550°C付近で磁場効果が観測されることがわかっている [9]。

次に、Dy置換量を系統的に変化させたシリーズIIの各試料について、熱処理時に印加する磁場強度を最大100 kOeまでの種々の値にとって実験した結果を示す。図3はDyを6.8%置換した試料Dy7を $T_a=500^\circ\text{C}$ で熱処理した後、室温において測定した保磁力 H_c を、熱処理時の印加磁場 H_a を横軸にとって示している。同条件で複数の試料を測定した結果、図のように H_c の値に多少の試料依存性はあるが、 H_a の増加とともに H_c がほぼ直線的に増大する傾向にあることがわかる。このデータを最小二乗法で解析した結果、保磁力の熱処理磁場に対する変化率 dH_c/dH_a は約0.01となった。シリーズIIの他の試料についても同様な実験を行ったところ、いずれの場合にも、 H_c は H_a と線型な関係にあり、その増加率 dH_c/dH_a は、正の値をとることがわかった。その結果得られた dH_c/dH_a の値をDy濃度についてプロットしたものが図4である。図のように dH_c/dH_a

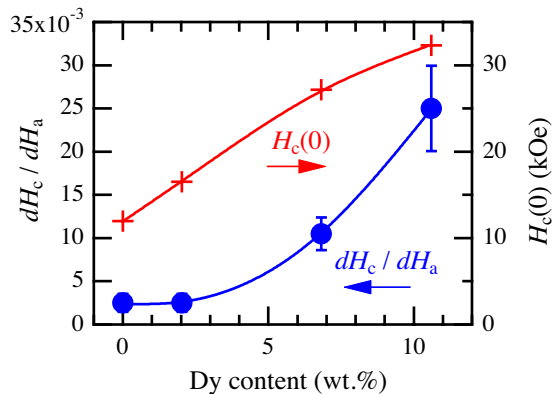


図4 図7と同様なプロットから求めた、保磁力の熱処理磁場に対する変化率 dH_c/dH_a とDy濃度の関係。 $H_a=0$ のときの保磁力値 $H_c(0)$ も併せて示してある。

値は, Dy 濃度が 2% 以下でも小さいが有限の値をとること, そして Dy 濃度が高くなると急激に増大することがわかる. この原因の詳細については現在検討中であるが, 置換された Dy は主相中だけでなく粒界の Nd-rich 相中にも存在することと, Dy の磁気異方性が Nd よりもかなり大きいため, Dy 置換された粒界相が強磁場に対してより敏感に影響を受けるようになること等が関わっていると考えられる.

参考文献

- [1] M. Yamada, H. Kato, H. Yamamoto, and Y. Nakagawa, Phys. Rev. B, 38, 620 (1988).
- [2] K. D. Durst, and H. Kronmüller, J. Magn. Magn. Mater., 68, 63 (1987).
- [3] F. Vial and M. Sagawa, Proceedings of the 17th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, edited by G. Hadjipananyis and M. Bonder, p. 644 (Rinton, Paramus, NJ, 2002).
- [4] K. Makita and O. Yamashita, Appl. Phys. Lett., 74, 2056 (1999); K. Makita, O. Yamashita, and H. Kato, J. Magn. Soc. Jpn. 26, 1060 (2002).
- [5] P. Courtois, R. Perrier de la Bathie and R. J. Tournier, J. Magn. Magn. Mater., 153, 224 (1996).
- [6] H. Kato, T. Miyazaki, M. Sagawa, and K. Koyama, Appl. Phys. Lett., 84, 4230, (2004).
- [7] M. M. Carnasciali, G. A. Costa and E. A. Franceschi, J. Less-Comm. Met., 92, 97, (1983).
- [8] M. Tassa and J. D. Hunt, J. Crys. Growth 34, 38, (1976).
- [9] T. Akiya, H. Kato, M. Sagawa, K. Koyama, T. Miyazaki, J. Magn. Soc. Jpn., 30, 447 (2006).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 7 件)

- ① Takahiro Akiya, Hiroaki Kato, Masato Sagawa and Keiichi Koyama, "Enhancement of coercivity in Al and Cu added Nd-Fe-B sintered magnets by high field annealing", IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 査読: 有、Vol. 1 (2009) 012034.
- ② H. Kato, T. Akiya, K. Koike, K. Koyama, and M. Sagawa, "Coercivity enhancement

induced by high-magnetic-field annealing in sintered Nd-Fe-B magnets", Proceedings of 20th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnet & Their Applications, Edited by D. Niarchos, 査読: 無、(2008), p. 111-113.
他 5 件

〔学会発表〕 (計 52 件)

- ① Hiroaki Kato, "Coercivity enhancement induced by high-magnetic-field annealing in sintered Nd-Fe-B magnets", 20th INTERNATIONAL WORKSHOP on Rare earth Permanent Magnets and their applications, September 9, 2008, Greece.
- ② Hiroaki Kato, "Coercivity Enhancement Induced by Magnetic Annealing in Sintered Nd-Fe-B Magnets", 3rd International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields, May 15, 2008, Tokyo.
他 50 件

〔図書〕 (計 3 件)

- ① 加藤宏朗, 杉本 諭, エヌ・ティー・エス, 足立吟也 監修「希土類の材料技術ハンドブック」, 第 3 章第 1 節「希土類磁性体」, (2008) pp.141-156.
他 2 件

〔その他〕

ホームページ等

<http://i-physics.yz.yamagata-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 宏朗 (KATO HIROAKI)

山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 40177465

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

小池 邦博 (KOIKE KUNIHIRO)

山形大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 40241723