

## 中性子小角散乱による Nd-Fe-B 熱間加工磁石の初磁化過程の観察

斉藤耕太郎, 上野哲朗\*, 矢野正雄\*\*, 庄司哲也\*\*, 佐久間紀次\*\*, 真鍋明\*\*, 加藤晃\*\*, Elliot P. Gilbert\*\*\*, 小野寛太  
(高エネ研, \*物材機構, \*\*トヨタ自動車, \*\*\*ANSTO)

## SANS observations of initial magnetization process in Nd-Fe-B hot-deformed magnets

K. Saito, T. Ueno\*, M. Yano\*\*, T. Shoji\*\*, N. Sakuma\*\*, A. Manabe\*\*, A. Kato\*\*, Elliot P. Gilbert\*\*\*, K. Ono  
(KEK, \*NIMS, \*\*TOYOTA Motor Corp., \*\*\*ANSTO)

### 1 はじめに

永久磁石材料の熱消磁状態から飽和磁気状態をつなぐ初磁化曲線には磁化過程を反映した形状が現れることが知られている<sup>1)</sup>。しかし、初磁化曲線の形状の分類を含む初磁化過程に関するほとんどの研究はマクロな磁化測定及び各種顕微鏡を用いた試料表面の磁区観察に基づくものであり、他の手法を用いた異なる視点からの検証は少ない。中性子小角散乱 (SANS) は、試料内部の平均的な磁気的微小構造に関する情報を得ることのできる実験手法であり、永久磁石材料の磁化反転過程の研究において有用であることがわかっている<sup>2,3)</sup>。本研究において、我々は Nd-Fe-B 熱間加工磁石の初磁化過程における試料内部の平均的磁区構造の変化を明らかにするため SANS 実験を行い、熱消磁状態から飽和磁化状態までの磁気的 SANS 強度の磁場依存性を測定した。

### 2 実験方法

熱間加工法により合成した Nd-Fe-B ナノ結晶磁石 ( $\mu H_c = 1.8$  T)、及び Nd-Cu 合金と Pr-Cu 合金を Nd-Fe-B ナノ結晶粒間に浸透させた Nd-Cu 浸透磁石 ( $\mu H_c = 2.2$  T)、Pr-Cu 浸透磁石 ( $\mu H_c = 2.3$  T) をそれぞれ 0.14, 0.2, 0.2 mm の厚さに加工した試料を用いた。SANS 実験は Bragg Institute (ANSTO) の研究用原子炉 OPAL ガイドホールに設置された QUOKKA にて実施した。

### 3 結果および考察

図 1 に Nd-Fe-B 熱間加工磁石 (標準試料) と Pr-Cu 浸透磁石の熱消磁状態 (0 T) と飽和磁化状態 (10 T) の SANS パターンを示す。Nd-Cu 浸透磁石は Pr-Cu 浸透磁石とほぼ同様の測定結果を示したため省略した。熱消磁状態では試料内部に容易軸方向に伸びた磁壁が大量に存在していることから、両試料ともに容易軸と垂直な方向にこの磁壁に由来する磁気散乱が強く出ている。一方、飽和磁化状態では磁壁はほぼ消失し磁気散乱が非常に弱くなるため、c 面方向に扁平な主相のナノ結晶構造による核散乱を反映した楕円形が現れている。図 2 に示した容易軸と垂直な方向の SANS 強度の磁場依存性には、磁場印可による磁壁の消失に伴って磁気的 SANS 強度が減少していく様子が捉えられている。Pr-Cu 浸透磁石には標準試料にはないプラトーが現れており、これは Cu 合金の浸透の有無により磁化過程が異なることを示している。このプラトーは、浸透材により主相粒が磁気的に分離され粒間の磁壁の結合が弱くなったことで粒内で磁壁が移動しやすくなっていると考えることで説明できる。

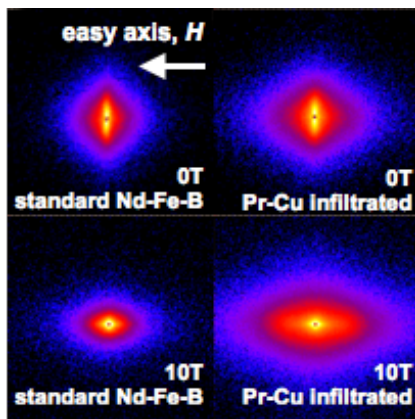


Fig. 1 SANS patterns of Nd-Fe-B hot-deformed magnet and Pr-Cu infiltrated magnet.

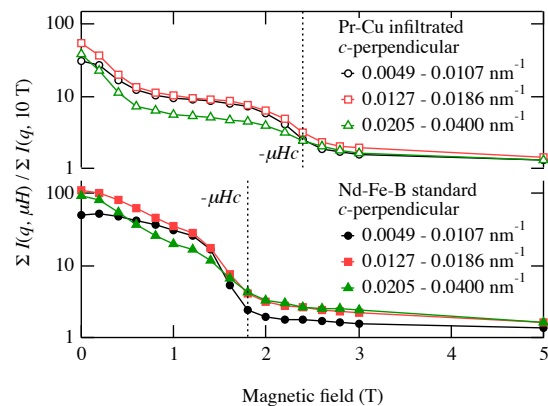


Fig. 2 Magnetic field dependence of SANS intensities for different Q ranges.

### 4 謝辞

本研究の一部は、文部科学省の委託事業である元素戦略磁性材料研究拠点 ESICMM の支援を受けて遂行された。

### References

- 1) J. M. D. Coey, "Magnetism and Magnetic Materials", Cambridge University Press, (2009).
- 2) T. Ueno *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **50**, 2103104 (2014).
- 3) K. Saito *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **117**, 17B302-5 (2015).

## 中性子小角散乱による Nd-Fe-B 熱間加工磁石の磁化反転過程の観察

上野哲朗<sup>1,2</sup>, 斉藤耕太郎<sup>2</sup>, 矢野正雄<sup>3</sup>, 原田雅史<sup>4</sup>, 庄司哲也<sup>3</sup>, 佐久間紀次<sup>3</sup>, 真鍋明<sup>3</sup>, 加藤晃<sup>3</sup>, Uwe Keiderling<sup>5</sup>, 小野寛太<sup>2</sup>  
 (1) 物材機構, (2) 高エネ研, (3) トヨタ自動車, (4) 豊田中研, (5) HZB)

Observation of magnetization reversal process in Nd-Fe-B hot-deformed magnets by small-angle neutron scattering

T. Ueno<sup>1,2</sup>, K. Saito<sup>2</sup>, M. Yano<sup>3</sup>, M. Harada<sup>4</sup>, T. Shoji<sup>3</sup>, N. Sakuma<sup>3</sup>, A. Manabe<sup>3</sup>, A. Kato<sup>3</sup>, U. Keiderling<sup>5</sup>, K. Ono<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>NIMS, <sup>2</sup>KEK, <sup>3</sup>Toyota Motor Co., <sup>4</sup>Toyota Central R&D Labs., <sup>5</sup>HZB)

## 1. はじめに

高保磁力の磁石材料の開発はハイブリッド自動車・電気自動車のモーター用材料として望まれている。Kronmüller のモデルでは保磁力は  $H_c = \alpha H_a - N_{\text{eff}} M_s$  として記述される。保磁力  $H_c$  は異方性磁界  $H_a$ 、飽和磁化  $M_s$ 、微細構造によるパラメータ  $\alpha$ 、及び有効反磁場係数  $N_{\text{eff}}$  により決まる。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B は高い異方性磁界と飽和磁化を示すため、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 系磁石は広く用いられているが、高温での保磁力低下が問題となる。そこで一部の Nd を Dy で置換して保磁力を増大させている。しかしながら重希土類である Dy は資源的な偏在性による供給不安のリスクがあるため、Dy 使用量の削減や Dy フリー磁石材料の開発が急務となっている。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 主相粒のサイズを小さくすることで Dy 置換なしで保磁力が増大することが知られている。Nd-Fe-B 熱間加工磁石は直径数 100 nm 程度の Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 主相粒で構成されており、主相粒間に Nd-Cu や Pr-Cu の共晶合金を浸透することで保磁力が増大する。本研究では保磁力の微視的機構を明らかにするため、Nd-Fe-B 熱間加工磁石の磁化反転過程での中性子小角散乱 (SANS) 実験を行った。SANS は中性子の磁気散乱能と高い透過能力を利用してバルク磁石材料の結晶粒サイズ、粒界、磁区構造などの平均内部情報を得ることができる実験手法である。

## 2. 実験方法

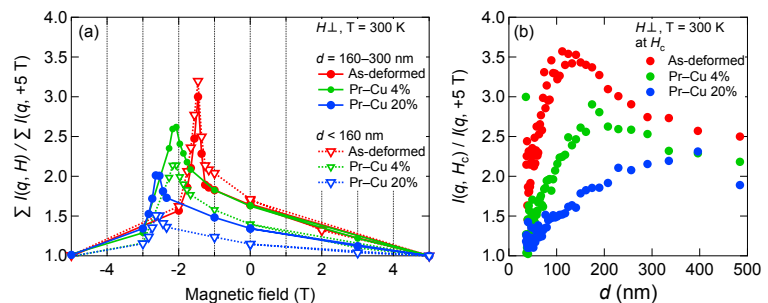
試料には Pr-Cu 浸透量の異なる Nd-Fe-B 熱間加工磁石 (保磁力はそれぞれ浸透なし: 1.46 T、4% 浸透: 2.07 T、20% 浸透: 2.64 T) を用いた。SANS 実験はドイツ HZB の研究用原子炉 BER-II の小角散乱ビームライン V4 で行った。試料の平均的な c 軸方向に平行に外部磁場を印加し、SANS 強度の磁場依存性を調べた。

## 3. 結果および考察

Fig. 1(a) に磁場垂直方向の SANS 積分強度の磁場依存性を示す。磁場垂直方向の磁気散乱強度は磁場方向に平行な磁壁からの散乱を観測している。それぞれの磁場での積分強度を +5 T での積分強度で規格化しているため、磁気散乱強度の相対的な大きさを示している。積分強度は粒径 ( $d = 160\text{--}300$  nm) に対応する  $q$  範囲と粒径以下のサイズに対応する  $q$  範囲でとった。浸透なし試料、Pr-Cu 浸透試料いずれも +5 T から磁場を弱めるとともに強度が増大し、保磁力において極大となる。その後逆磁場の増大と共に強度が減少する。これは保磁力近傍の狭い磁場領域で逆磁区が一気に生成していることを示唆する。さらに Pr-Cu 浸透量と共にピーク強度自体と、粒径以下  $d$ /粒径相当  $d$  ピーク強度比が減少する。これは浸透なし試料では粒内に磁壁が入った多磁区の割合が多いのに対して、Pr-Cu を浸透することで単磁区の割合が増加することを示唆する。Fig. 1(b) に保磁力での相対磁気散乱強度の  $d$  依存性の Pr-Cu 浸透量による変化を示す。ピーク位置がそれぞれ浸透なし:  $d \sim 100$  nm、Pr-Cu 4%:  $d \sim 200$  nm、Pr-Cu 20%:  $d \sim 400$  nm であり、Pr-Cu 浸透量と共に高  $d$  側にシフトする。このピーク位置は平均的な磁壁間の距離に対応すると考えられるため、Pr-Cu 浸透量と共に磁壁間距離が増加していることを意味する。以上のように Pr-Cu 浸透によって単磁区率及び平均磁壁間距離が増加することがわかった。

## 謝辞

本研究は文部科学省の委託事業である元素戦略磁性材料研究拠点の支援を受けて実施された。試料作成は高効率モーター用磁性材料技術研究組合の支援のもと行った。SANS 実験は HZB で実施された (課題番号 MAT-04-2110)。



**Fig. 1** Pr-Cu infiltration dependence of (a) integrated SANS intensities along the magnetic-field perpendicular direction<sup>1)</sup> and (b) SANS intensity at the coercive force normalized by the SANS intensity at +5 T for Nd-Fe-B hot-deformed magnets.

## References

- 1) T. Ueno *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **50**, 2103104 (2014).

## Coercivity enhancement of hot-deformed Nd-Fe-B magnets by the eutectic grain boundary diffusion process

Lihua Liu<sup>ab</sup>, H. Sepehri-Amin<sup>a</sup>, M. Yano<sup>c</sup>, A. Kato<sup>c</sup>, T. Shoji<sup>c</sup>, T. Ohkubo<sup>a</sup>, and K. Hono<sup>ab</sup>

<sup>a</sup>ESICMM, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan

<sup>b</sup>Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8577, Japan

<sup>c</sup>Toyota Motor Corporation, Advanced Material Engineering Div., Susono 410-1193, Japan

Hot-deformed Nd-Fe-B magnets have high anisotropic microstructure composed of ultrafine grains that is comparable with single domain size of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  phase<sup>[1]</sup>, indicating that they have the potential for higher coercivity. Coercivity, as extrinsic property, can be improved via modifications of grain boundary structure or its chemistry<sup>[2,3]</sup>. Nd has eutectic reactions with various types of  $\text{Nd}_x\text{M}_y$  compounds, where M includes Al, Cu, Ga, Zn, Mn, Co, Ni, and Fe. However, only a few eutectic systems, Nd-Cu and Pr-Cu, were explored for the eutectic grain boundary diffusion process<sup>[4]</sup>. In this work, we applied the low-melting-point eutectic alloy grain boundary diffusion process to 2 mm thick hot-deformed Nd-Fe-B magnets to adjust intergranular phase composition to achieve complete magnetic isolation.

Hot-deformed magnets with the composition of  $\text{Nd}_{13.2}(\text{Fe,Co})_{\text{bal}}\text{B}_{4.7}\text{Ga}_{0.5}$  (at.%) in  $4 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$  size were used as the starting materials. The eutectic grain boundary diffusion was carried out by coating the magnets with melted eutectic alloy ribbons, followed by heat treatment at proper temperature for 1 hour. The microstructures of the samples were studied using SEM/FIB (Carl ZEISS 1540EsB), TEM (Titan G2 80-200).

Demagnetization curves of the hot-deformed and diffusion-processed magnets of different heights are shown in Figure 1. After the heat treatment at  $700^\circ\text{C}$  for 1 h by  $\text{Nd}_{90}\text{Al}_{10}$  diffusion process, coercivity can be increased from 1.26 T to around 2.45 T; by  $\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$  diffusion process satisfactory magnetic property for the diffusion-processed sample can also be obtained, with coercivity of 2.26 T (Fig. 1a). However, NdAl-diffused magnets exhibited a poorer temperature dependence of coercivity than that of NdCu-diffused magnets. We find the good isolation between  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  grains provided by the intergranular Nd-rich phase compared with hot-deformed magnets (Fig.2) Based on SEM and detailed TEM results, the mechanism of coercivity enhancement as well as the thermal stability of the hot-deformed Nd-Fe-B magnets by grain boundary diffusion process will be discussed.

This work was in part supported by JST, CREST.

### Reference

- [1] R. W. Lee, E. G. Brewer, and N. A. Schaffel, IEEE Trans. Magn. **21**, 1958 (1985).
- [2] H. Nakamura, K. Hirota, M. Shima, T. Minowa, M. Honshima, IEEE Trans. Magn. **41**, 3844 (2005).
- [3] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, N. Nozawa, S. Hirose and K.Hono, Acta Mater, **63**, 1124 (2010).
- [4] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, S. Nagashima, M. Yano, A. Kato, T. Shrefl and K.Hono, Acta Mater, **61**, 6622 (2013).

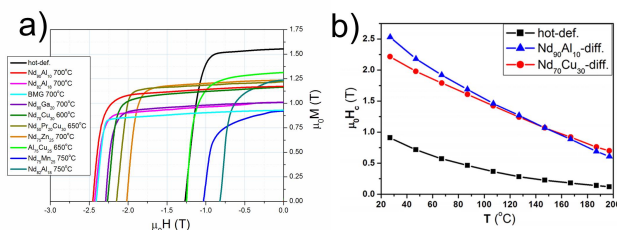


Fig.1 Demagnetization curves of the hot-deformed and diffusion-processed magnets a); temperature dependence of hot-deformed, NdAl-diffused and NdCu-diffused magnets b).

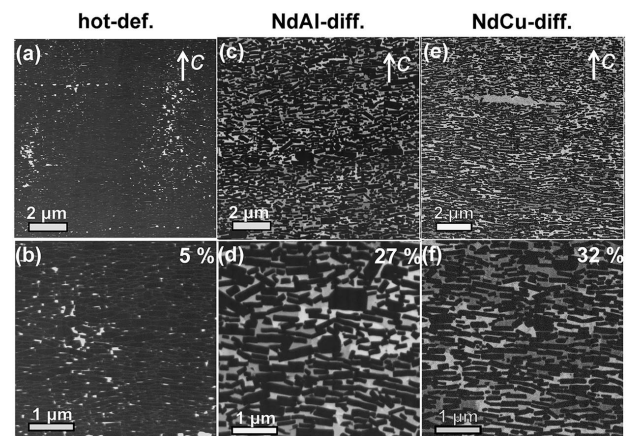


Fig.2 BSE-SEM images of the hot-deformed (a,b), NdAl-diffused(c,d) and NdCu-diffused magnets (e,f) with c-axis in-plane.

# Effect of metallic glass infiltration on the coercivity and microstructure of Nd-Fe-B hot-deformed magnets

U.M.R. Seelam<sup>1</sup>, L.H. Lihua<sup>1</sup>, T. Akiya<sup>1</sup>, H. Sepehri-Amin<sup>1</sup>, T. Ohkubo<sup>1</sup>, M. Yano<sup>2</sup>, N. Sakuma<sup>2</sup>, A. Manabe<sup>2</sup>, A. Kato<sup>2</sup> and K. Hono<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Elements Strategy Initiative Center for Magnetic Materials (ESICMM)

National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan

<sup>2</sup>Advanced Materials Engineering Division, Toyota Motor Corporation, Susono 410-1193, Japan

Anisotropic hot-deformed Nd-Fe-B magnets have variety of high temperature applications such as servomotors and electric power steering motors. In order to raise their coercivity, grain boundary infiltration process using low melting eutectics, for example Nd-Cu and Nd-Dy-Cu was employed [1]. The binary eutectic of Nd-Cu is at 520 °C. In order to keep the infiltration temperature lower, and to possibly form an amorphous phase in the intergranular regions, further low melting alloy is preferred. In an attempt to realize the above, in the present work, a Nd-based bulk metallic glass (Nd-BMG) alloy with a nominal composition of Nd<sub>60</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>20</sub> (at.%) [2] was used for infiltration. The glassy alloy has a melting point at 481 °C, one of the lowest of all the Nd-based alloys. The study was extended to Pr-BMG (Pr<sub>60</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>20</sub>) as well. The infiltration process was carried out at different temperatures between 600 and 700 °C. The resultant coercivity increased from 1.1 T up to 2.8 T (Fig.1), which is the highest value of coercivity achieved so far for the bulk magnets that do not contain the expensive heavy rare-earth elements Dy or Tb. High temperature coercivity also showed improvement (Fig.2). Formation of an amorphous phase in many intergranular regions was the most interesting feature of the microstructure (Fig.3). With detailed microscopic observations, crystallinity and chemistry of the intergranular phases were studied. After crystallization studies, it was found that coercivity does not majorly depend upon the crystallinity of the intergranular phase.

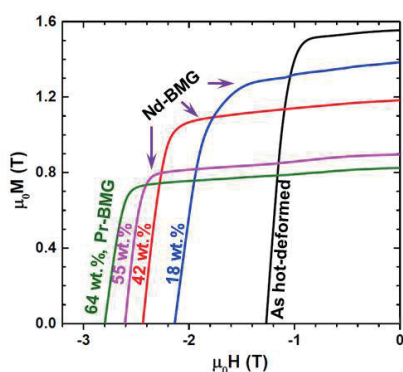


Fig.1: Magnetization curves before and after infiltration process

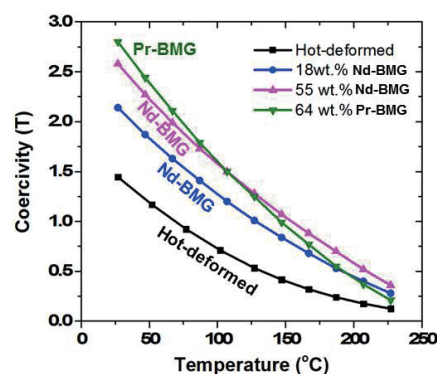


Fig.2: Temperature dependence before and after infiltration process

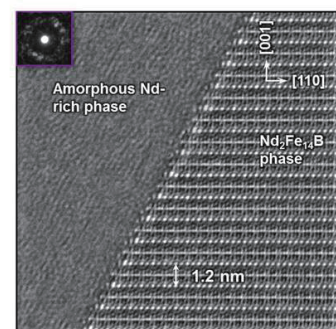


Fig.3: Amorphous grain boundary phase formation beside Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase

## References:

- 1) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, S. Nagashima, M. Yano, T. Shoji, A. Kato, T. Schrefl, K. Hono, *Acta Materialia* 61 (2013) 6622–6634
- 2) Q. Luo, W.H. Wang, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 759–775

# Nd-Cu 拡散処理をした熱間加工ネオジム磁石の FORC 法解析

蓬田貴裕<sup>1</sup>, 菊池伸明<sup>1</sup>, 岡本聡<sup>1,2</sup>, 北上修<sup>1</sup>, 秋屋貴博<sup>2</sup>, H. Sepehri-Amin<sup>2</sup>,  
大久保忠勝<sup>2</sup>, 宝野和博<sup>2</sup>, 日置敬子<sup>3</sup>, 服部篤<sup>3</sup>  
(東北大学<sup>1</sup>, ESICMM, NIMS<sup>2</sup>, 大同特殊鋼(株)<sup>3</sup>)

FORC diagram analysis on hot-deformed Nd-Fe-B magnets with and without Nd-Cu diffusion process  
T. Yomogita<sup>1</sup>, N. Kikuchi<sup>1</sup>, S. Okamoto<sup>1,2</sup>, O. Kitakami<sup>1</sup>, T. Akiya<sup>2</sup>, H. Sepehri-Amin<sup>2</sup>,  
T. Ohkubo<sup>2</sup>, K. Hono<sup>2</sup>, K. Hioki<sup>3</sup>, and A. Hattori<sup>3</sup>  
(<sup>1</sup>Tohoku Univ., <sup>2</sup>ESICMM, NIMS, <sup>3</sup>Daido Steel Co. Ltd.)

## 1. はじめに

First order reversal curve (FORC) 法は、磁性体の磁化反転に関する詳細な解析を行う上で有効な手法の一つである<sup>1)</sup>。Preisach モデルに従うと、FORC ダイアグラムの解析を行うことにより保磁力と粒子間相互作用の分散の定量評価が可能である。これまでに多くの磁性体試料に対して適用がなされ、Nd-Fe-B 焼結磁石に対しての報告もなされている<sup>2)</sup>。しかしながら、その FORC ダイアグラムの結果は、Preisach モデルが予測するものとは大きく異なり、非常に複雑な磁化過程が示唆された。焼結磁石では、粒子サイズや形状のばらつきが大きく、これらの影響と磁化過程の影響の切り分けは容易ではない。一方、熱間加工磁石では、c 面に平行な薄いプレート状粒子が緻密に配列した構造を有している。本研究では、熱間加工 Nd-FeB 磁石の FORC 測定を行った結果について報告する。Nd-Cu 拡散処理 (grain boundary diffused, GBD) と未処理 (as-hot-deformed, AHD) 試料を用いた<sup>3)</sup>。

## 2. 実験方法

熱間加工 Nd-FeB 磁石は 3 mm × 4 mm、厚さが 0.3 mm 程度の薄板に切り出して測定を行った。c 面は板面に平行である。反磁界係数は回転楕円体近似で約 0.87 となる。測定には VSM を用いたが、最大印加磁場が 2.4 T であり室温では十分に試料を飽和させることができないため、150 °C で測定を行った。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に GBD 試料の FORCs を示し、Fig. 2 (a), (b) に AHD と GBD の FORC ダイアグラムの結果を示す。2 つの試料の保磁力は 150 °C で 0.3 T (AHD) と 0.7 T (GBD) と大きく異なるが、両者の FORC ダイアグラムは類似したパターンが得られ、縦軸方向に大きく伸び、横軸方向の狭いものとなった。この結果は保磁力分散が小さく、相互作用場が非常に大きいことを表している。この相互作用場は当然ながら反磁界を含むものであり、保磁力分散と相互作用場分散を定量的に評価するため、反磁界を平均場として扱う moving Preisach モデルを用いた解析を進めている。

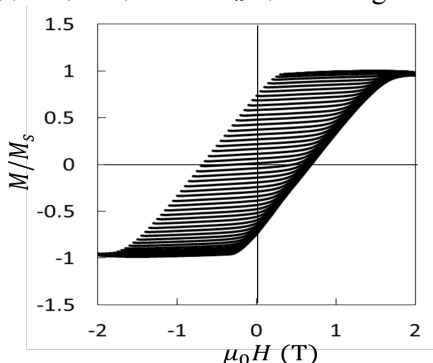


Fig.1. FORCs of GBD magnet

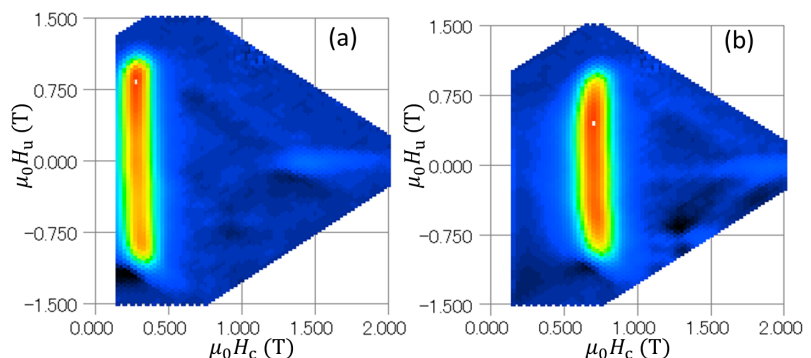


Fig.2. FORC diagrams of (a) AHD and, (b) GBD magnets

## 4. 参考文献

- 1) C. Pike et al., J.Appl.Phys. **85**, 6660 (1999)
- 2) T. Schrefl et al., J.Appl.Phys. **111**, 07A728 (2012)
- 3) T. Akiya et al., Scripta Materialia **81**, 48 (2014)

# Nd リッチ Ga 添加 NdFeB 系焼結磁石の熱処理温度による組織および保磁力の変化

高田幸生、佐藤岳、佐々木泰祐\*、大久保忠勝\*、宝野和博\*、加藤晃\*\*、金子裕治、  
(豊田中央研究所、\*物質・材料研究機構、\*\*トヨタ自動車)

## Changes of microstructure and coercivity by annealing temperature for Nd-rich Ga-doped NdFeB sintered magnets

Y. Takada, T. Sato, T. Sasaki\*, T. Ohkubo\*, K. Hono\*, A. Kato\*\*, Y. Kaneko  
(TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC., \*National Institute for Materials Science,  
\*\*Toyota Motor Corporation)

### はじめに

NdFeB 系焼結磁石において、Dy の添加・拡散に替わる保磁力の向上技術が検討される中、原料組成の調整により既存の作製プロセスでも高い保磁力を発現する Dy フリー磁石が報告されている<sup>(1,2)</sup>。この磁石の特徴としては、Ga 添加によって、一般的な Nd-rich 相に加えて新たに  $\text{Nd}_6(\text{Fe}, \text{M}(\text{= Al, Cu, Ga}))_{14}$  相が粒界に形成されている点であり、焼結後の熱処理を施すことにより高い保磁力が得られると報告されている。

そこで本研究では、Nd リッチ Ga 添加 NdFeB 系焼結磁石について、熱処理温度を変えた場合の  $\text{Nd}_6(\text{Fe}, \text{M})_{14}$  相の生成状態と保磁力の関係を解析した。

### 実験方法

焼結磁石の原料合金には、昭和電工製のストリップキャスト合金(24.6Nd-7.87Pr-0.85B-0.13Cu-0.92Co-0.35Al-0.53Ga-Bal.Fe (mass.%))を用いた。約  $5.2 \mu\text{m}$  に微粉碎した粉末を成形・焼結することで磁石を作製した。

作製した磁石には、真空中で加熱温度  $400\sim 1000^\circ\text{C}$ 、保持時間 1 時間の熱処理を施し、磁気特性および微細組織を室温で評価した。

### 結果

図 1 に、作製した磁石の熱処理温度による保磁力の変化を示す。焼結直後の保磁力に対して、 $480\sim 700^\circ\text{C}$  の広範囲で 17 kOe 以上の高い保磁力を示した。 $700^\circ\text{C}$  以上では熱処理温度の上昇に伴って保磁力は減少した。

図 2 に、熱処理を施した磁石の反射電子像を示す。保磁力が低い焼結直後では、粒界に Nd, Pr を 50 at.% 以上含む (Nd, Pr)-Fe-Ga 相(図中の■)および (Nd, Pr) 酸化物相(▲)が主として観測された。一方、高い保磁力を示した  $480\sim 700^\circ\text{C}$  では三重点において  $(\text{Nd, Pr})_6(\text{Fe, Ga})_{14}$  相(●)の生成が確認された。特に、 $600^\circ\text{C}$  の場合では主相粒子間における  $(\text{Nd, Pr})_6(\text{Fe, Ga})_{14}$  相の生成が顕著となり、粒子の孤立化が促進した。しかし、保磁力が低下する  $750^\circ\text{C}$  では粒界に  $(\text{Nd, Pr})_6(\text{Fe, Ga})_{14}$  相は確認されず、焼結直後と同様に (Nd, Pr)-Fe-Ga 相および (Nd, Pr) 酸化物相が生成された。

以上から、Nd リッチ Ga 添加 NdFeB 系焼結磁石の保磁力の向上には、粒界における  $(\text{Nd, Pr})_6(\text{Fe, Ga})_{14}$  相の生成が寄与し、 $480\sim 700^\circ\text{C}$  の熱処理でその効果が顕著であることが明らかになった。

### 参考文献

- 1) 長谷川ら, 粉体粉末冶金協会春季大会予稿集, 202 (2013).
- 2) 山崎ら, 日本金属学会春季講演大会予稿集, S7-21 (2014).

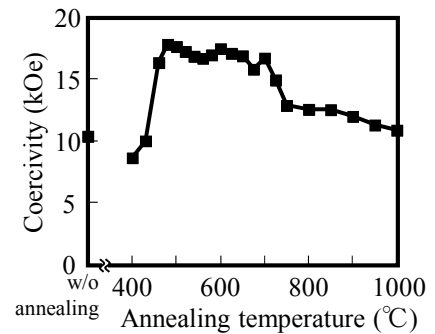


Fig. 1 Change of coercivity as a function of annealing temperature for the Ga-doped NdFeB magnets.

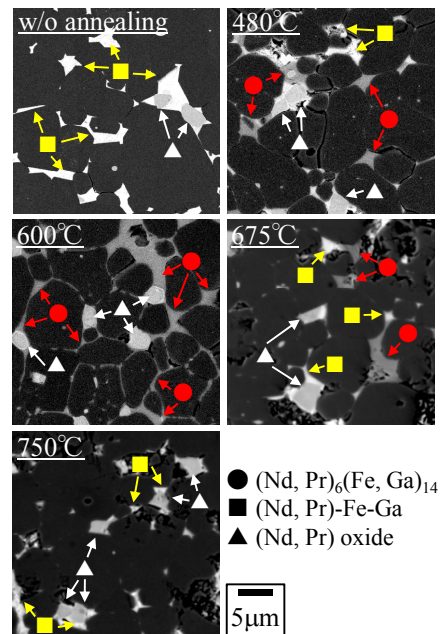


Fig. 2 Back scattered electron (BSE) images of the Ga-doped NdFeB magnets annealed at  $480\sim 750^\circ\text{C}$ .

## Nd リッチ Ga 添加 Nd-Fe-B 磁石の微細組織解析

佐々木泰祐、大久保忠勝、高田幸生\*\*、佐藤岳\*\*、加藤晃\*\*\*、金子裕治\*\*、宝野和博  
物質・材料研究機構、株式会社豊田中央研究所\*\*、トヨタ自動車株式会社\*\*\*

### Microstructure characterization of Nd-rich Ga-doped Nd-Fe-B sintered magnet

T.T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Takada, T. Sato, A. Kato, Y. Kaneko, K. Hono

National Institute for Materials Science, Toyota Central Research Institute, Toyota Motor Corporation

#### はじめに

Nd-Fe-B 系磁石において、主相である  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相のサイズやその配向度、2 粒子粒界に形成される Nd リッチ粒界相は、保磁力の向上を図る上で重要な組織因子であることは良く知られている。最近、Nd リッチ組成で、Ga を添加した Nd-Fe-B 系磁石において高い保磁力が得られることが報告されたが、その要因として、商用の Nd-Fe-B 系磁石にはみられない  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{14}$  系の相の粒界 3 重点への形成が示唆されている<sup>(1,2)</sup>。

本研究では、この Nd リッチ Ga 添加 Nd-Fe-B 系磁石中に存在する副相、および 2 粒子粒界に形成される Nd リッチ粒界相の構造、ケミストリーを SEM、TEM を用いて観察し、保磁力向上の要因について検討した。

#### 実験方法

供試材として、昭和電工製のストリップキャスト合金( $\text{Fe-24.6Nd-7.87Pr-0.85B-0.13Cu-0.92Co-0.35Al-0.53Ga}$  (wt.%))を原料合金として用いた焼結磁石を用いた。真空中で  $480^\circ\text{C}$ 、保持時間 1 時間の熱処理を施し、熱処理前後の微細組織を SEM (Carl-Zeiss Cross Beam 1540sB)、TEM (FEI Titan G2 80-200) を用いて観察した。

#### 結果

熱処理によって、供試材の保磁力( $\mu_0H_c$ )は 1.0T から 1.8T まで向上した。焼結まま材において、2 粒子粒界への Nd リッチ粒界相の形成は確認されなかったが、図 1(a)の反射電子像に示す通り、熱処理後の試料の 2 粒子粒界には Nd リッチ粒界相が形成されていた。図 1(a)中の矢印で示す粒界相を、TEM を用いて観察すると、粒界相の幅は約 20nm 程度で(図 1(b))、商用ネオジム磁石において形成されるそれよりも非常に厚い。また、EDS マップ(図 1(c))中の黒線で示した領域から得た濃度プロファイル(図 1(d))からもわかる通り、この粒界相の Nd 濃度は 80at.% と、商用磁石に形成される Nd リッチ粒界相に比べて Nd 濃度が著しく高い。また、この Nd リッチ粒界相は Ia-3 構造を有しており、隣接する Nd リッチ相と同様の構造を有する。よって、熱処理による非磁性の Nd リッチ粒界相の形成が熱処理による高保磁力化の主要因であると結論できる。

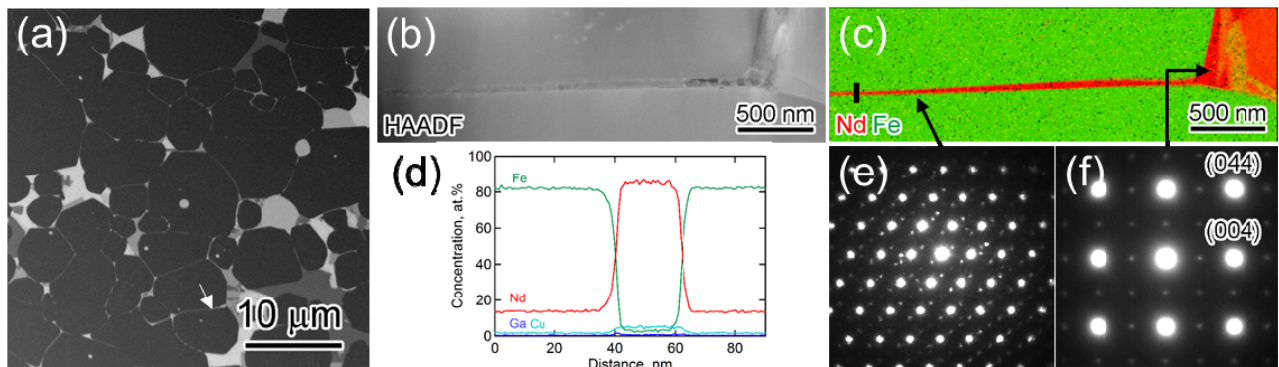


図 1 (a)熱処理材の反射電子 SEM 像、(b), (c): (a)中の矢印で示す Nd リッチ粒界相の HAADF-STEM 像、および Nd, Fe マップ。(d): (c)中の黒線部から得た濃度プロファイル、(e), (f): 粒界相、および Nd リッチ相より得られた電子線回折像。

#### 参考文献

- 1) 長谷川ら、粉体粉末冶金協会春季大会予稿集, 202 (2013)
- 2) 山崎ら、日本金属学会春季講演大会予稿集, S7・21 (2014)

# Grain boundary/Interface modification of Nd-Fe-B sintered magnets by low melting temperature Nd-TM (TM : Cu, Al, Zn) alloys

H. Sepehri-Amin<sup>1</sup>, T. Ohkubo<sup>1</sup>, Y. Kaneko<sup>2</sup>, Y. Takada<sup>2</sup>, A. Kato<sup>3</sup>, and K. Hono<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Elements Strategy Initiative Center for Magnetic Materials, NIMS, Tsukuba 305-0047, Japan

<sup>2</sup>Toyota Central Research Institute, 41-1, Nagakute, 480-1192, Japan

<sup>3</sup>Toyota Motor Corporation, Advanced Material Engineering Div., Susono 410-1193, Japan

One way to enhance the coercivity of Nd-Fe-B sintered magnets with minimum use of Dy is known to be Dy diffusion process [1]. In this process, microstructure of Nd-Fe-B sintered magnets is modified to (Nd,Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B shell and Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B core region. The mechanism of the coercivity enhancement in Dy-diffusion processed magnets has been reported to be increase of magnetocrystalline anisotropy field,  $H_a = 2K_i/M_s$ , at the Dy-rich shell region [2]. Our finite element micromagnetic simulation studies have shown that the main reason for the coercivity enhancement by Dy diffusion process is reduction of saturation magnetization of Dy-rich shell region with a comparable magnetocrystalline anisotropy constant to the core region. In addition, coercivity of Dy-diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets cannot be enhanced unless Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B grains are enveloped by a Nd-rich grain boundary phase. In this talk, we will present our efforts on how to reduce the saturation magnetization of the surface region of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B grains by introduction of a non-ferromagnetic element at the surface of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B grain combined with grain boundary modifications of large grain sized Nd-Fe-B sintered magnets.

Porous Nd-Fe-B sintered magnet which was partially sintered at 950°C with a composition of Nd<sub>14.5</sub>Fe<sub>79.1</sub>B<sub>5.97</sub>Al<sub>0.37</sub> (at.%) was selected as starting material. The average grain size in the porous Nd-Fe-B sintered magnet was ~6μm. The magnet was covered by various Nd-TM (RE : Nd, TM : Cu, Al, Zn, ...) powders followed by heat treatment at a temperature range of 550°C-800°C for 1-3h. The magnetic properties of the samples were measured using a SQUID-VSM. Microstructure of the samples were analyzed using SEM/FIB (Carl Zeiss 1540EsB) and TEM (Titan G2 80-200).

Nd-Cu diffusion process on porous Nd-Fe-B sintered magnets just enhanced the coercivity from 0.4 T to 1.3 T. This obtained coercivity is much lower than that of Nd-Cu diffusion processed hot-deformed Nd-Fe-B magnets with a coercivity of 2.3 T. Back scattered electron (BSE) SEM observations showed that Nd-Cu phases remain at the triple junctions as isolated Nd and NdCu grains rather than infiltration into the grain boundaries of ~6μm grain sized sintered magnets. However, diffusion process of porous sintered-magnet using Nd<sub>82</sub>Al<sub>18</sub> alloy led to the coercivity enhancement from 0.4 T to 1.45 T. Fig. 1 shows SEM-BSE image of Nd-Al diffusion processed sintered magnet. A thick Nd-rich phase was formed at the grain boundaries. Composition analysis of the grain boundary phase showed that this phase is free from Fe and Co suggesting that the grain boundary phase is non-ferromagnetic. Al was found to diffuse into the surface of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B grains and substitute for Fe forming Nd<sub>2</sub>(Fe,Al)<sub>14</sub>B shell and Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B core microstructure as shown in EDS maps in Fig. 1. Diffusion of Al into the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B grain and its substitution for Fe decreases saturation magnetization of the surface region leading to the enhancement of the anisotropy field locally at the surface of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B grains [3]. Although achieved coercivity in this work is just 1.45 T which is not as high as small grain sized Nd-Fe-B sintered magnets or Dy-diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets, the obtained microstructure can shed a light for development of a new process as a substitute for Dy-diffusion process to enhance the coercivity of Nd-Fe-B sintered magnets.

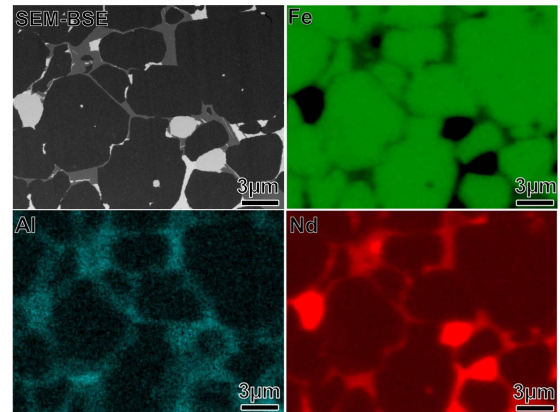


Fig. 1. Back scattered electron (BSE) SEM and EDS maps of Fe, Al, and Nd obtained from grain boundary and interface modified sintered Nd-Fe-B magnets. Nd<sub>2</sub>(Fe,Al)<sub>14</sub>B shell region can be found on the surface of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B grains.

[1] K. T. Park, et al. Proceedings of the 16th workshop on rare-earth magnets and their applications, Sendai; 2000. p. 257–64.

[2] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono, Acta Mater. 61 (2013) 1982.

[3] W. Rodewald et al. IEEE Trans. Magn. MAG-24 (1988) 2, 1638.



# Accurate measurement of hysteresis curve for Nd-Fe-B sintered magnet with superconducting magnet-based vibrating sample magnetometer

H. Nishio<sup>\* \*\*</sup>, K. Machida<sup>\*\*</sup>, and K. Ozaki<sup>\*\*\*</sup>

(<sup>\*</sup>Research Institute for Measurement of Magnetic Materials, <sup>\*\*</sup>Division of Applied Chemistry, Osaka Univ., <sup>\*\*\*</sup>National Institute of Advanced Industrial Science & Technology)

## Introduction

In recent years, there has been growing interest in the developments of a new measuring system for the hysteresis curve of large voluminal rare-earth magnets. There still remain some problems such as decrease in the maximum field ( $H_m$ ), the magnetization distortion, and the drift in the hysteresis graph (HG) method, and the eddy current effect in the pulsed-field magnetometer (PF) method [1-3]. Therefore, we made the most use of a superconducting magnet (SCM)-based vibrating sample magnetometer (VSM). We compared the SCM-VSM method with the HG and PF methods to obtain accurate magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets with very high coercivity ( $H_{cj}$ ) ( $\geq 2.1$  MA/m).

## Experiment

The sample was magnetized with an  $H_m$  of 5.6 MA/m. The inner diameter of SCM used for NbTi wire is 50 mm. The time for the measurement of a hysteresis curve was approximately 2.5 h. The applied field ( $H_{ex}$ ) uniformity within 0.1% was 14 mm diameter sphere volume in the center of SCM. Magnetization ( $J$ ) was calibrated at 1.0 MA/m by using the saturation magnetization of a Ni (99.9%) whose size was the same as that of sample.  $H_{ex}$  was calibrated by the nuclear magnetic resonance. The accuracy was better than  $\pm 1\%$  after calibration for both  $J$  and  $H_{ex}$ . Particular attention was paid to accurate correction of demagnetizing field ( $H_d$ ) for the cylindrical sample with diameter ( $D$ ) of 10 mm and length ( $L$ ) of 14 mm using a magneto-metric demagnetizing factor ( $N_m$ ) depended on the differential susceptibility ( $dJ/dH_{ex}$ ) [3, 4].

## Results and Discussion

It was essential that the longer  $L$  of the sample be magnetized uniformly for these methods [3]. Fig. 1 shows the hysteresis and  $dJ/dH_{eff}$  curves of Nd-Fe-B sintered magnet with  $L$ -to- $D$  ratio ( $L/D$ ) of 1.4 for the SCM-VSM method, where  $H_{eff}$  is the effective field. These curves were corrected for the  $H_d$ . The definition of  $N_m$  was generally limited to  $dJ/dH_{ex} \approx 0$ . However,  $N_m$  was considered to be the functions of  $L/D$  and  $dJ/dH_{ex}$  [4]. The values of  $dJ/dH_{ex}$  in the hysteresis curves were 0.01-5.40 Tm/MA ( $= 10^{-6}$  H/m) in the study.  $N_m$  of the cylindrical sample with  $L/D = 1.4$  for the SCM-VSM method is obtained by  $0.240 - 0.037 \log(1 + dJ/dH_{ex})$  on the condition of  $0 \leq dJ/dH_{ex} \leq 10$  [4]. Table 1 shows the magnetic properties obtained from these methods for Nd-Fe-B sintered magnet. The squareness ( $H_k/H_{cj}$ ) obtained from PF method was much smaller than that of SCM-VSM method. It was suitable for the measurement of hysteresis curve for large voluminal rare-earth magnet.

**Acknowledgement** This is based on results obtained from the future pioneering program "Development of magnetic material technology for high-efficiency motors" commissioned by the New Energy and Industrial

Technology Development Organization (NEDO). The authors thank Mr. K. Tamakawa and Mr. N. Sasaki of Tamakawa Co., Ltd., for providing a SCM-VSM system.

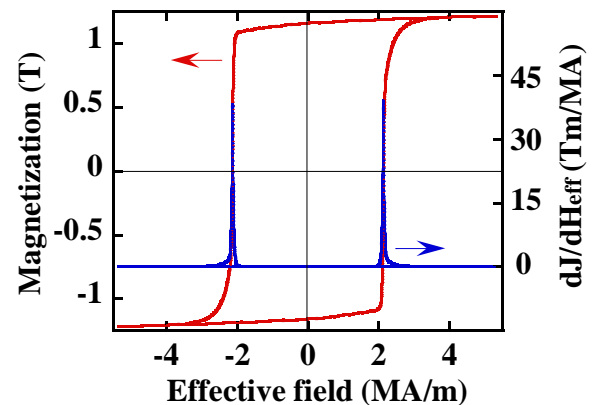


Fig. 1  $J$ - $H_{eff}$  and  $dJ/dH_{eff}$  curves of Nd-Fe-B sintered magnet.

## References

- [1] L. Ludwig et al., *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 211, 2002.
- [2] C. H. Chen et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, L84, 2008.
- [3] H. Nishio, *IEEE Trans. Magn.*, **48**, 4779, 2012.
- [4] D. X. Chen et al., *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 3601, 1991.

Table 1 Magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnet ( $D = 10$  mm,  $L = 14$  mm) measured by PF, HG, and SCM-VSM methods.

Method	Correction	$J_m / B_r$ (T)	$H_{cB}$ (MA/m)	$H_{cj}$ (MA/m)	$H_k / H_{cj}$	$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )	$dJ/dH_{eff}$ near $H_{cj}$ (Tm/MA)
PF	Ref. [3]	1.22 / 1.15	0.89	2.10	0.919	256	17
HG	Ref. [3]	1.21 / 1.18	0.90	2.03	0.941	268	12
SCM-VSM	Eq. of $N_m$	1.22 / 1.16	0.90	2.13	0.963	263	38

## 重希土化合物による Nd-Fe-B 焼結磁石の還元拡散粒界改質と磁気特性

大和玄弥、鄭 成賢、町田憲一  
(大阪大工)

Reductive Diffusion Grain Boundary Modification for Nd-Fe-B Sintered Magnets using Heavy Rare Earth Compounds and Their Magnetic Properties

G. Yamato, S.-H. Jung, K. Machida  
(Osaka Univ.)

## はじめに

高保磁力成分である Dy や Tb を、融点が低く熱拡散させ易い粒界部を通して磁石内部へ熱拡散させる粒界改質法は、磁化を低下させることなく保磁力を優先して向上できるため、従来の製法では得られない高い磁化と保磁力とを併せもつ Nd-Fe-B 焼結磁石を実現できる [1]。特にこの場合、Al 等の異種元素をさらに添加することで、より効率よく Dy や Al を当該磁石内部に拡散導入することが可能となる。本研究では、 $\text{DyF}_3$  または  $\text{TbF}_3$  を  $\text{LiAlH}_4$  で加熱還元剤する粒界改質法を Nd-Fe-B 焼結磁石に適用し、磁化と保磁力との関係を調べたので報告する。

## 実験方法

用いた焼結磁石は信越化学工業(株)社製 N52 ( $\text{Br}=1.43\text{T}$ 、 $\text{H}_{\text{c}j}=960\text{ kA/M}$ 、 $(\text{BH})_{\text{max}}=378\text{ kJ/m}^3$ )で、使用に先立ち  $3 \times 3 \times 2.8\text{ mm}^3$  に切断した。これらに対して、 $\text{DyF}_3$  または  $\text{TbF}_3$  に適当量の  $\text{LiAlH}_4$  と  $\text{CaH}_2$  と混合して作製したスラリー状を表面に被覆し、 $950^\circ\text{C}$  前後で 4 時間加熱後、引き続き  $550^\circ\text{C}$  で 2 時間アニール処理を施した。得られた磁石の磁気特性はパルス型磁化測定装置を用いて調べた。

## 結果と考察

図 1 は予備実験として、 $\text{TbF}_3$  と  $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{CaH}_2$  とを  $700\sim 900^\circ\text{C}$  で 2 時間反応させた後の XRD パターンである。図より温度の上昇と共に、 $\text{Tb}_3\text{Al}_2$  合金に対応するピーク強度が増加することが分かる。同様の結果は  $\text{DyF}_3$  の場合でも見られた。

他方、混合スラリーで表面に所定量の  $\text{DyF}_3$  または  $\text{TbF}_3$  を塗布した磁石片を  $950^\circ\text{C}$  前後で加熱することで、保磁力が効果的に増大することが明らかになった。これを明確にするために、別途所定の温度で加熱した粉末 (図 1 参照) を粉砕してスラリーとしたものを、Nd-Fe-B 焼結表面に所定量塗布し、 $950^\circ\text{C}$  で 4 時間加熱処理した資料の減磁曲線を図 2 に示す。図より、 $700^\circ\text{C}$  から  $950^\circ\text{C}$  で予め加熱した各粉末とも保磁力が効果的に向上していることが分かる。しかし、明確に  $\text{Tb}_3\text{Al}_2$  合金に帰属できるピークが観察されていない  $700^\circ\text{C}$  の粉末でも保磁力が向上しており、保磁力の向上が  $\text{Tb}_3\text{Al}_2$  合金の形成によるかどうかは検討を要する。

## 参考文献

[1] 例えば、町田、李、金属、78 (2008) 760 など。

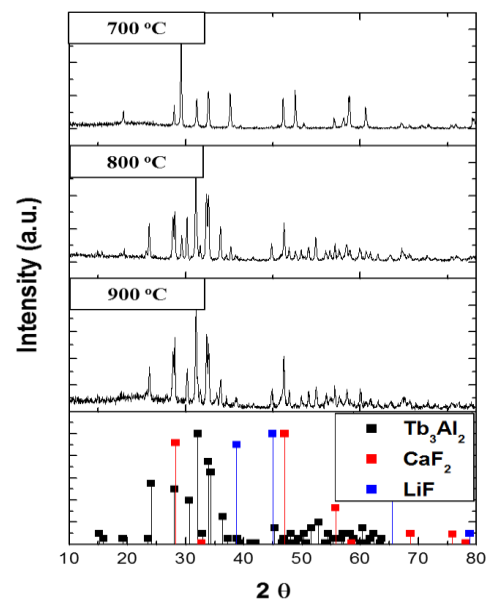


Fig. 1 XRD patterns for the Nd-Fe-B magnet pieces treated by a mixture of  $\text{TbF}_3$ ,  $\text{LiAlH}_4$ , and  $\text{CaH}_2$  powders.

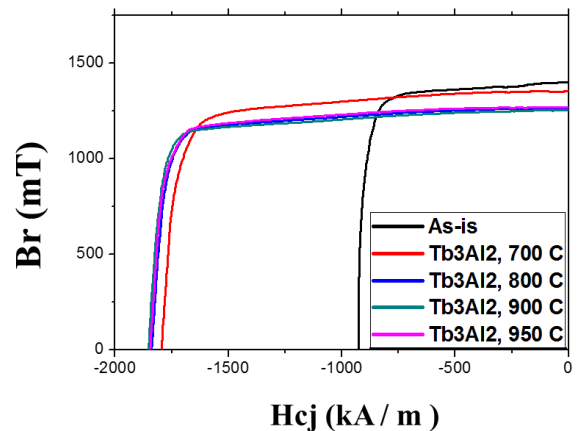


Fig. 2 Demagnetization curves for the Nd-Fe-B magnet pieces treated by a mixture of  $\text{TbF}_3$ ,  $\text{LiAlH}_4$ , and  $\text{CaH}_2$  powders.

## 走査型軟X線 MCD 顕微鏡によるネオジム焼結磁石の磁区観察

中村哲也<sup>\*,\*\*</sup>, 小谷佳範<sup>\*</sup>, 広沢哲<sup>\*\*</sup>  
 (\*JASRI/SPring-8, \*\*ESICMM/NIMS)

Development of soft X-ray MCD imaging technique under high magnetic field  
 T. Nakamura<sup>\*\*\*</sup>, Y. Kotani<sup>\*</sup>, and S. Hirosawa<sup>\*\*</sup>  
 (\*JASRI/SPring-8, \*\*ESICMM/NIMS)

### 緒言

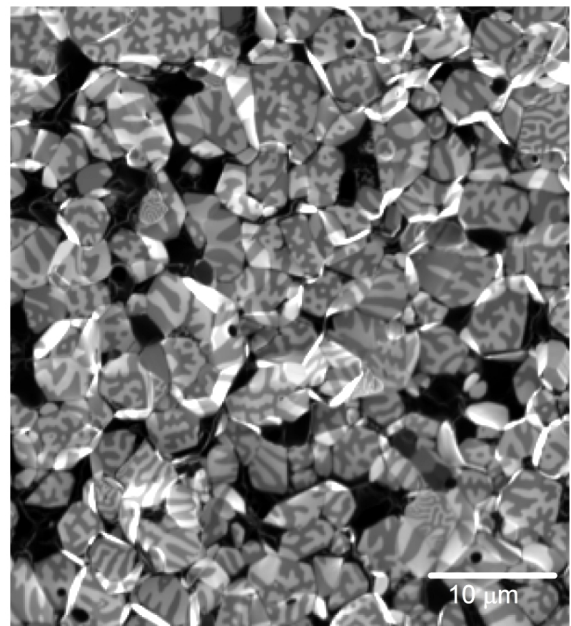
ネオジム永久磁石の研究において、磁区の磁場応答は、保磁力と微細組織の相関を解明するための主要な手掛かりである。特に、飽和磁化状態から残留磁化状態を経て磁化反転に至る過程の磁区変化は、保磁力機構を現象論的に理解する上で注目される。しかし、一般的な磁気顕微鏡では試料条件として平滑面を必要とするため、多くの場合に保磁力が著しく低下した研磨面を観察している。一方、大部分を粒界相で覆われた破断面では、表面であっても研磨面に比べて高い保磁力を維持することが知られている[1]。そこで本研究では、高い保磁力を維持する破断面に対して磁区の外部磁場変化を観察することが可能な走査型軟X線 MCD 顕微鏡を SPring-8 の BL25SU に整備した (MCD: Magnetic Circular Dichroism)。本講演では、装置概要、および、ネオジム焼結磁石の破断面に対する磁区観察結果について報告する。

### 方法

走査型軟X線 MCD 顕微鏡は、主に、位置調整機構付架台に同架した超高真空チャンバーと、チャンバー内部の軟X線集光光学系で構成される。軟X線集光レンズには、有効径が 310  $\mu\text{m}$  で最外輪帯幅が 40 nm の FZP (Fresnel Zone Plate) を用いた。半値全幅が約 100 nm の円偏光軟X線集光ビームを走査し、全電子収量法による吸収測定を行い、MCD 効果を磁気情報として磁区像を得た。このとき、破断面の凹・凸に依存して合焦点からのズレを生じるが、ビーム径  $\phi$  100 nm  $\sim$   $\phi$  150 nm を許容した場合の焦点深度は約 10  $\mu\text{m}$  であり、一般的なネオジム焼結磁石の平均粒径 5  $\mu\text{m}$  の凹凸にも十分に対応することを確認している。

### 観察結果

右図は  $\text{Nd}_{14.0}\text{Fe}_{79.7}\text{Cu}_{0.1}\text{B}_{6.2}$  焼結磁石試料の破断面に対し、Fe  $L_3$  吸収端 (707.9 eV) の左回り円偏光軟X線を入射して得た吸収強度分布である。横 45  $\mu\text{m}$ 、縦 50  $\mu\text{m}$  の領域を 150 nm ステップで走査した。濃い暗部は、Fe 濃度が低い Nd-rich 相に相当する。中間階調内のコントラストは軟X線 MCD 効果によるものであり、熱消磁状態の磁区に対応する。



### 謝辞

本研究の一部は、文部科学省の委託事業である元素戦略磁性材料研究拠点の支援を受けて行われました。また、本測定で用いた磁石試料は日立金属(株)様のご厚意によりご提供いただきました。

### 参考文献

[1] T. Nakamura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 202404 (2014).

## Nd-Fe-B 系焼結磁石の磁区構造と結晶組織の関係

永石 知也、森本 祐治、竹澤 昌晃  
(九工大)

Relationship between magnetic domain structure and crystal structure of Nd-Fe-B sintered magnet

T. Nagaishi, Y. Morimoto, M. Takezawa  
(Kyushu Institute of Technology)

### はじめに

Nd-Fe-B 系焼結磁石の微細な結晶組織は、その保磁力に大きな影響を及ぼすことが報告されている<sup>1)</sup>。この保磁力発現の原理を明らかにするため、結晶組織と磁区構造の因果関係を解明する必要がある。本研究では、Nd-Fe-B 系焼結磁石について、同一視野で磁区観察と結晶組織の観察を行い、その相関を調べることで微細な結晶組織が、その保磁力にどのような影響を及ぼすかを明らかにすることを目的とした。そのために、観察結果から磁化反転領域を抽出し、結晶組織との比較を行ったので報告する。

### 実験方法

観察試料は、保磁力約 14 kOe、残留磁束密度約 13.9 kG の Nd-Fe-B 系焼結磁石で、観察面の寸法は着磁方向の長さ 5 mm、幅 1.8 mm である。試料は樹脂に埋め込まれており容易軸方向と平行な観察面を鏡面研磨している。磁区観察には、Kerr 効果顕微鏡を用いた。まず試料を磁化容易軸方向に+20 kOe で着磁し、そこから印加磁界を 1 kOe ずつ減少させ-20 kOe まで変化させた際の磁化過程の磁区観察を行った。その後、磁化反転箇所を各磁界強度ごとに抽出し、着色を施した。この結果と同一視野の EBSD による結晶方位分布測定結果、及び EPMA による組成分布の測定結果との比較を行った。

### 実験結果と考察

磁化過程の観察結果を Fig.1、EBSD 測定結果と Nd の EPMA 測定結果を Fig.2 と Fig.3 にそれぞれ示す。Fig.2 に示す、c 軸が配向方向に揃っている濃い赤色の部分において、結晶粒が集団で磁化反転する傾向があることが分かった。すなわち、配向が良い箇所ほど、磁化反転およびその周辺への伝播が容易に発生する結果が得られた。

しかし、c 軸が配向方向からずれている薄い赤色の部分でも磁化反転は起こっている。この場合、Fig.2 内の黒色の箇所が磁化反転箇所の周辺に存在することが多かった。Fig.3 に示す EPMA との比較を行ったところ、Fig.2 での黒色で示される磁化反転箇所周辺の粒界相あるいは欠陥相と考えられる部分で Nd などの希土類元素の濃度が高く、さらに O の濃度も高くなっていることが確認された。このため希土類酸化物が存在する粒界相あるいは欠陥相部分は、磁化反転の起点となり磁化過程に影響を与えていることが分かった。

### 参考文献

- 1) 宝野和博、大久保忠勝、H. Sepehri Amin : 日本金属学会誌, **76**, 2(2012).

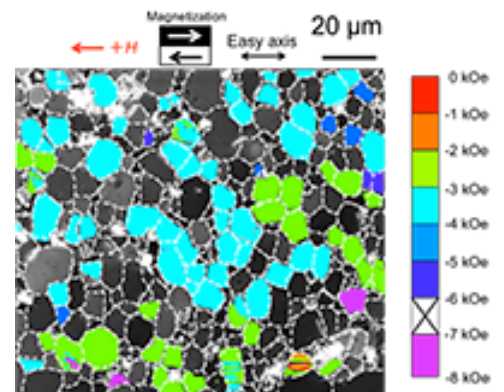


Fig.1 Magnetization reversal area at a the magnetization process.

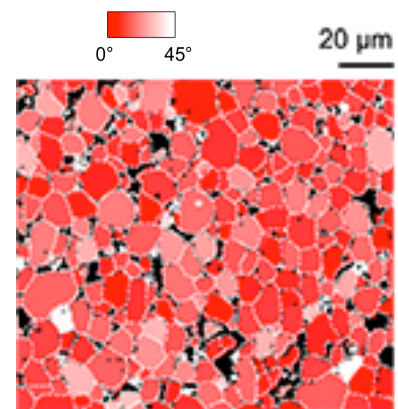


Fig.2 EBSD image.

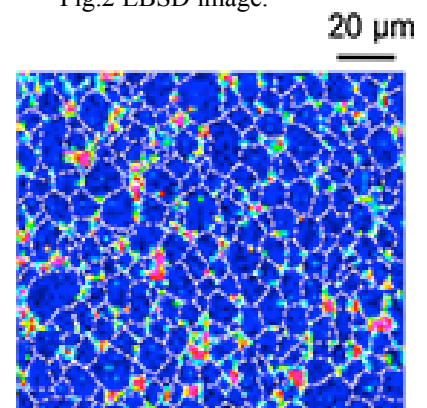


Fig.3 EPMA elemental map of Nd.

# マイクロマグネティクスによる Nd-Fe-B 薄膜磁石の熱消磁状態の磁区構造解析

藤崎淳、古屋篤史、上原裕二、清水香老、安宅正、田中智大、大島弘敬\*  
(富士通株式会社、\*株式会社富士通研究所)

Micromagnetic Simulation of Thermally Demagnetized Nd-Fe-B Magnet Thin-Films  
J. Fujisaki, A. Furuya, Y. Uehara, K. Shimizu, T. Ataka, T. Tanaka, H. Oshima\*  
(Fujitsu Limited, \*Fujitsu Laboratories Limited)

## はじめに

近年環境問題への関心から、モータや発電機等に使用される永久磁石である Nd-Fe-B 磁石<sup>(1)</sup>の高性能化への注目が高まっている。Nd-Fe-B 磁石の保磁力は磁化過程における反転核生成や磁壁のピンニング等に大きく依存し、またそれらは熱消磁状態や着磁状態での磁区構造に起因することが知られている。これまで Nd-Fe-B 磁石の特性に関して多くの数値シミュレーションが行なわれているものの、磁壁を詳細に取り扱った磁区構造の解析は今のところ十分にはなされていない。永久磁石の磁壁を表現する手法の一つとして、マイクロマグネティクスの手法がある。これは磁石内部を非常に細かい領域に分割し、その磁化状態を計算する手法である。ただし Nd-Fe-B 磁石では結晶粒径が数百 nm~数 μm である一方、磁壁厚さが 5nm 程度と薄いことが知られているため、磁壁を正しく扱うには 1nm 程度のメッシュ分割が必要となり、計算に用いるメッシュ数は非常に膨大になる。そこで我々は PC クラスタを用いた並列計算により、現実的な時間内での大規模シミュレーションを可能にした。今回は Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 薄膜磁石における熱消磁状態を計算し、その磁区構造について考察を行う。

## 計算手法

本シミュレーションでは各磁化ベクトル  $\mathbf{m}$  について以下の Landau-Lifshitz-Gilbert(LLG)方程式<sup>(2)</sup>を解き、その磁化状態を求める。

$$(1 + \alpha_G^2) \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} = -\gamma(\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{eff}) - \gamma \alpha_G \mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{eff}), \quad \mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H}_{app} + \mathbf{H}_{ani} + \mathbf{H}_{exc} + \mathbf{H}_d,$$

$$\mathbf{H}_{ani} = \frac{2K_u}{\mu_0 M_s} (1 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{m}) \mathbf{k}, \quad \mathbf{H}_{exc} = \frac{2A}{\mu_0 M_s} \nabla^2 \mathbf{m}, \quad \mathbf{H}_d = -\nabla U, \quad \nabla^2 U = \nabla \cdot (M_s \mathbf{m}),$$

ここで  $\mathbf{H}_{eff}$  は有効磁界、 $\alpha_G$  はダンピング定数、 $\gamma$  はジャイロ磁気定数、 $\mathbf{k}$  は異方性ベクトル、 $K_u$  は異方性定数、 $\mu_0$  は真空透磁率、 $M_s$  は飽和磁化、 $A$  は交換結合定数、 $U$  は静磁ポテンシャルである。

## 計算結果

Fig. 1 に今回の計算の一例を示す。これは大きさ 960 nm×960 nm×30 nm の Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 薄膜磁石モデル (要素数 5000 万) を用いて、PC クラスタにて 1500 コアを用いた並列計算を行った結果である。初期の磁化ベクトルを z 軸方向に上下ランダムに設定し、外部磁界をゼロに保った状態で磁化変化が収束するまで計算を行った。Fig. 1 は熱消磁状態の磁化を可視化したものであり、+z 方向を向く磁化ベクトルを赤色で、-z 方向の磁化ベクトルを青色で表現している。この例では、迷路磁区とバブル磁区が入り混じった複雑な多磁区状態が得られた。当日は、多結晶磁石や他の形状の磁石モデルも含めて、それらの計算結果について報告する。

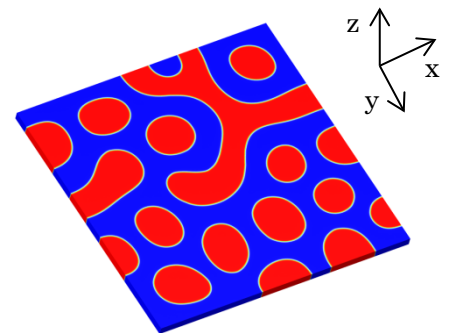


Fig.1 Thermally demagnetized state of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B magnet thin-film in the micromagnetic simulation

## 参考文献

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, M. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: J. Appl. Phys. 55 (1984) 2083
- 2) H. Kronmüller and M. Fähnle, "Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids", Cambridge University (2003)

## Dy フリー異方性 NdFeB 磁粉を用いた

### 高耐熱性、高磁気特性を有する射出成形ボンド磁石の開発

新宅雅哉、野口健児、三嶋千里、御手洗浩成  
(愛知製鋼株式会社)

Development of Dy free NdFeB anisotropic injection molding magnet with high heat resistance and high magnetic properties

M.Shintaku, K.Noguchi, C.Mishima, H.Mitarai  
(Aichi Steel Corporation)

#### はじめに

NdFeB 異方性ボンド磁石は  $160\text{kJ/m}^3$  の高い磁気特性と優れた形状自由性を有しており、これらの特性を活かして、モータの小型・軽量化に貢献してきた<sup>(1)</sup>。NdFeB 焼結磁石では、通常 Dy を添加することによって耐熱性を付与させているが、三嶋らは d-HDDR 処理後の NdFeB 磁石粉末に NdCuAl 合金粉末を混合し、高温で粒界拡散処理することによって耐熱性(高 iHc)の獲得に成功している<sup>(2)</sup>。磁石成形方法としては高密度化が可能な圧縮成形法と、複雑形状と一体成形が可能な射出成形法が知られている。射出成形磁石では、主に PA12 と PPS がマトリクスとして使用されるが、車載用等の耐熱性が要求されるモータ等には高融点を有する PPS のみが適用可能である。しかし、PPS では磁気特性が不十分であるため、適用が難しく、この点が NdFeB 異方性ボンド磁石の普及の障害の一つであった。今回は、磁気特性と耐熱性を併せ持つことが可能な熱可塑性樹脂として、PA66 をマトリクスとして用いた異方性ボンド磁石を開発したので、報告する。

#### 実験

d-HDDR 処理後、NdCuAl を高温で粒界拡散処理することによって得られた NdFeB 異方性磁粉を 6.5wt% の PA66、20wt% の SmFeN 磁石粉末と混合し、その後、二軸混練機で混練することによってコンパウンドを作製した。さらにこれを金型キャビティに 1.8T の配向磁場を印加しながら射出成形することによって、ボンド磁石を得た。得られたボンド磁石は 4.0T で着磁後、直流 BH トレーサーを用いて磁気特性の測定を行った。

#### 結果

図 1 に PA12、PPS、PA66 を用いて作製したボンド磁石の減磁曲線を示す。PA12 を用いた磁石は 8.7kG と高い Br を有しているが、PA12 の融点が  $180^\circ\text{C}$  であるため、使用可能温度は  $120^\circ\text{C}$  までとなっている。一方、PPS を用いた磁石は 7.4kG と Br が低くなっているが、PPS の融点が  $280^\circ\text{C}$  と非常に高いため  $150^\circ\text{C}$  の環境まで耐えることが可能である。最後に PA66 を用いた磁石は、Br が 8.3kG と PPS よりも 12% 高くなっている。また、PA66 の融点は  $260^\circ\text{C}$  であるため、PPS と同様で使用環境は  $150^\circ\text{C}$  まで可能である。当社は樹脂選定の背景、ロータに磁石をインサート成形したときの Flux 値についても、併せて報告する。

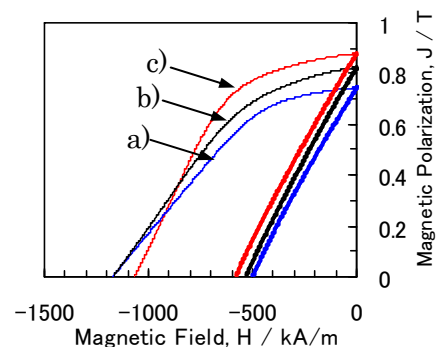


Fig.1. Demagnetization curve of various binder resin as a) PPS, b) PA66 and c) PA12

この成果は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られたものです。

#### 参考文献

- 1) Y.Honkura, Proceeding of 19th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Their Application, Beijing, CHINA 2006, pp. 231-239.
- 2) C.Mishima, K.Noguchi, et.al. Proceeding of 21st Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Their Application, Bled Solvenia 2010, pp. 253.

## Nd-Fe-B 系 HDDR 粉末の磁気特性に及ぼす Pr 置換の影響

片山信宏、金子翔平、重岡都美、森本耕一郎  
(戸田工業株式会社)

Influences of Pr substitution on magnetic properties of Nd-Fe-B HDDR powder

N. Katayama, S. Kaneko, K. Shigeoka, K. Morimoto  
(Toda Kogyo Corp.)

## はじめに

Dy フリーの Nd-Fe-B 系 HDDR 粉末に高保磁力を発現させる方法として、Nd-Cu や Nd-Al などの低融点共晶合金を粒界拡散させる方法<sup>1)</sup>や原料合金に Al を添加し HDDR 条件を制御する方法<sup>2)</sup>が報告されている。しかしながらこれらの方法は、保磁力( $H_cJ$ )を増大させると残留磁束密度( $B_r$ )の減少を招くという問題点があった。著者らは、Nd 系磁性相とほぼ等しい飽和磁化( $I_s$ )と 30%程度高い異方性磁界( $H_a$ )をもつ Pr 系磁性相に着目し、Nd の一部を Pr で置換して粉末の磁気特性を調べた。その結果、粉末の  $B_r$  の低下を抑えながら約 18kOe まで  $H_cJ$  の改善が可能であることを確認したので報告する。

## 実験方法

Nd-Pr-Fe-Co-B-Ga-Zr 系合金を作製し、均質化熱処理後、水素吸蔵崩壊及び機械粉砕を行って粒径 150 $\mu$ m 以下の合金粉末とした。この粉末に既報の HDDR 処理<sup>2)</sup>を施し磁性粉末を得た。粉末の磁気特性は振動試料型磁力計により測定し、微細組織は FE-TEM により観察した。

## 実験結果

Fig. 1 に Pr 置換量を変化させて得た HDDR 粉末の磁気特性を示す。Pr 置換量の増加により、粉末の  $B_r$  をほぼ一定に保ちながら、 $H_cJ$  を 3.0at%Pr で 11%、5.2at%Pr で 18%まで増大させることができた。この  $H_cJ$  向上率は、Pr 置換量から予想される磁性相の  $H_a$  増大率より大きく、保磁力増大には金属組織的要因もあることが示唆された。Fig. 2 には Pr 量が 0 及び 5.2at% の粉末の TEM 像を比較して示す。再結合磁性相結晶粒間の薄い Nd-rich 相の厚さが Pr 置換により増加しており、このことが  $H_cJ$  向上に寄与していると考えられる。学会の際には得られた粉末の射出成形ボンド磁石の諸特性についても報告する。

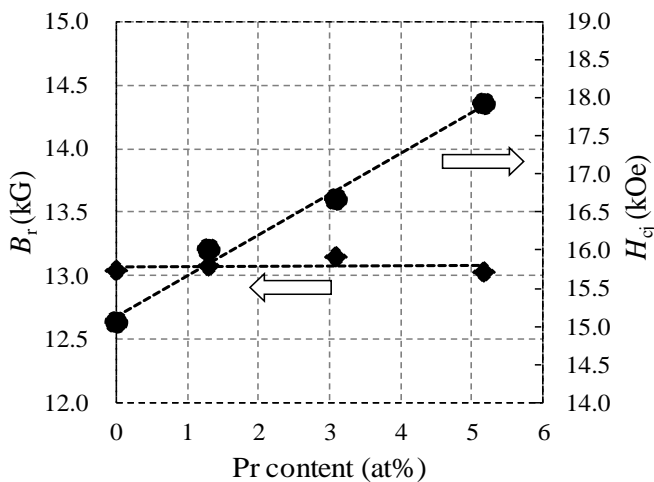


Fig. 1 Pr content dependence of magnetic properties for the HDDR powder.

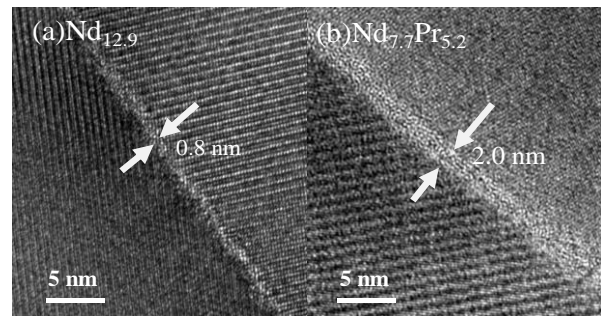


Fig. 2 FE-TEM images of the HDDR powders with Pr content of 0at% (a) and 5.2at% (b).

## 参考文献

- 1) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirosawa, K. Hono: Scripta Mater. 63 (2010) 1124
- 2) N. Katayama, K. Morimoto, H. Akamine, and M. Itakura, Proceedings of the 22nd International Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and Their Applications, 2012, pp. 221-224.

# Nd-Fe-B 薄膜磁石の作製および磁気特性

馬闌、原佑輔、王斯遠、森迫昭光、劉小晰  
(信州大学)

Fabrication and magnetic properties of Nd-Fe-B thin films  
Chuang Ma, Yusuke Hara, Siyuan Wang, Akimitsu Morisako, Xiaoxi Liu  
(Shinshu University)

## はじめに

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物を主相とする Nd-Fe-B 磁石は鉄を主成分とし、最も重要なハード磁性材料の一つである。Nd-Fe-B 磁石の磁化反転のメカニズムを解明することは、Nd-Fe-B 磁石の最大エネルギー積を改善するに重要である。本研究では、W/Nd-Fe-B/W/Ti 四層膜構造を用いて試料を作製し、磁気力顕微鏡を用いて、薄膜の熱消磁状態及び各磁化残留状態の磁区構造観察によって、高保磁力 Nd-Fe-B 薄膜の磁化機構の解明に試みた。

## 実験方法

薄膜形成にはパタリング装置を用いて、W(20 nm)/Nd-Fe-B(50 nm)/W(20 nm)/Ti(5 nm)のような構造で試料を作製した。薄膜形成後に 650 °C で 5 分間真空熱処理を施した。

真空熱処理を施した試料を VSM による磁気特性を測定した。MFM を用いて作製した試料の磁区構造を観察した。また、磁区構造の観察で使用した MFM プロブは当研究室で作製した CoFeO 高分解能プロブを用いた。

## 実験結果

Fig. 1 に測定に用いた試料の垂直方向の磁化曲線を示す。Fig. 2(a) に熱消磁状態の MFM 像を示す。熱消磁状態では、約 30~150 nm の非常に微細な磁区を観察された。この磁区のサイズは断面透過電子顕微鏡で観察した Nd-Fe-B 薄膜の結晶粒子とほぼ同様のサイズである。Fig. 2(b) は試料に +24 kOe の外部磁界を印加し、残留磁化状態での MFM 像を示す。残留磁化状態では、薄膜はほぼ同一磁化方向を持つことを確認できた。Fig. 3 には Fig. 1 の試料よりも保磁力が小さい試料の磁化曲線を示す。Fig. 4 に Fig. 3 で示した試料に +24 kOe の外部磁界を印加し、残留磁化状態で測定した MFM 像を示す。Fig. 4 と Fig. 2(b) を比較すると、保磁力の小さい試料では、残留磁化状態で一部の磁区がすでに反転していることを明らかにした。また、Fig. 2(c) は Fig. 1 で示した試料に +24 kOe から -24 kOe の外部磁界を印加した後の MFM 像を示す。この状態では、反転磁区のサイズは Fig. 2(a) より遥かに大きい、一部の磁区サイズは約 1  $\mu\text{m}$  まで成長し、薄膜結晶粒子の平均粒子サイズより遥かに大きい。このことによって、磁化反転時に、粒子と粒子間に強い交換結合作用があると考えられる。

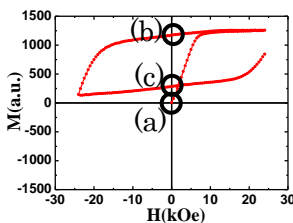


Fig.1 Hysteresis loop of Nd-Fe-B thin film

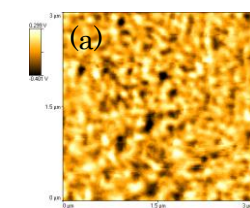


Fig.2(a) MFM image of Nd-Fe-B thin film at Virgin state

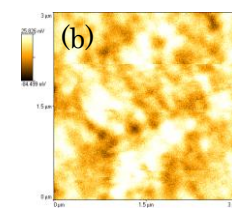


Fig.2(b) MFM image of Nd-Fe-B thin film at +24~0 kOe

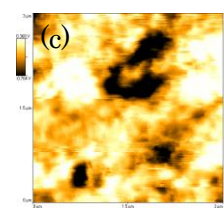


Fig.2(c) MFM image of Nd-Fe-B thin film at -24~0 kOe

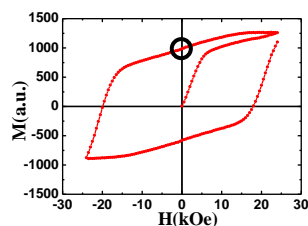


Fig.3 Hysteresis loop of Nd-Fe-B thin film

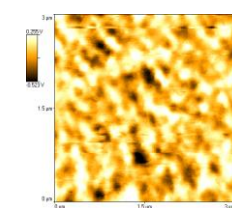


Fig.4 MFM image of Nd-Fe-B thin film at +24~0 kOe



# 界面方位制御型ナノコンポジット薄膜の構造と磁気特性

小川大介, 小池邦博, 宮崎孝道\*, 水野善幸, 板倉賢\*\*, 安藤康夫\*, 加藤宏朗  
(山形大, \*東北大, \*\*九州大)

Structure and magnetic properties of interface-orientation-controlled nanocomposite films

D. Ogawa, K. Koike, T. Miyazaki\*, Y. Mizuno, M. Itakura\*\*, Y. Ando\*, and H. Kato  
(Yamagata Univ., \*Tohoku Univ., \*\*Kyushu Univ.)

## はじめに

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe 系ナノコンポジット磁石は, Nd-Fe-B 系磁石の理論値を上回る最大エネルギー積が得られることが期待されているが, 未だに低い値に留まっている. この問題を解決するために従来の Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相の配向制御や粒径制御の問題点に加えて, 我々は Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe 界面での結晶方位に着目している. Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe 界面の交換結合力は界面の結晶方位に依存して変化し, 符号まで変わり得ることが理論的に予想 [1]され, 実験的にも Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(001)/ $\alpha$ -Fe(100)界面では正 [2]であり, 一方 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(100)/ $\alpha$ -Fe 界面では負の値 [3]をとることが示された. そこで, 高性能化の妨げとなる負の交換結合界面, つまり Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の(100)面を含む  $c$ 面に垂直な面と  $\alpha$ -Fe との界面を回避した, 結晶方位制御型の Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe ナノコンポジット 2 層膜を作製し, その構造や磁気特性を評価した.

## 実験方法

Si 基板上に下地層の Ta を 5 nm 成膜した後に, 最適化したスパッタ条件 (基板温度  $T_s = 600^\circ\text{C}$ , Ar ガス圧  $P_{\text{Ar}} = 0.7 \text{ Pa}$ , スパッタ電力 DC 150 W) で Nd-Fe-B 層を 40 nm 成膜した. 基板面直に  $c$  軸が配向した Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 粒子と  $\alpha$ -Fe が負の交換結合となる界面形成を回避するため, 一度 Nd-Fe-B 層上に Ta を 50 nm 成膜し, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 粒子の上面 ( $c$  面) と側面を覆った. その後, 逆スパッタ法により Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 粒子上面の Ta 層を除去した後, Fe 層を  $t_{\text{Fe}}=3\sim 10 \text{ nm}$  成膜することにより, 界面結晶方位を制御した Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe 2 層膜の作製を試みた. Ta 層の逆スパッタ条件は,  $T_s = \text{R.T.}$ ,  $P_{\text{Ar}} = 0.7 \text{ Pa}$ , RF 15 W, 一方 Fe 層のスパッタ条件は,  $T_s = 300^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{Ar}} = 0.2 \text{ Pa}$ , RF 30 W である. Fe 層の上に酸化防止層として Mo 層を 10 nm 成膜した.

## 実験結果

層間の磁氣的結合を評価するために, 減磁過程におけるリコイル曲線を測定した. Fig. 1 は Fe 層厚  $t_{\text{Fe}}=3 \text{ nm}$ , および  $5 \text{ nm}$  の試料におけるリコイル曲線から  $\Delta M$  プロット [4]した結果である. 縦軸は, 減磁過程の第 2 象限において, 逆磁場  $H$  を印加後にゼロ磁場に戻したときの磁化  $M_d(H)$  と残留磁化  $M_r$  との差  $\Delta M$  ( $=M_r - M_d(H)$ ) を,  $2M_r$  で規格化した値である. 図より  $\Delta M$  の値は,  $H = 6 \text{ kOe}$  付近で急激に増加しており, それよりも小さな磁場ではほぼゼロであった. すなわち, ハード相が磁化反転する  $H = 6 \text{ kOe}$  よりも小さい磁場では, 磁化が  $M_r$  近傍まで復元するというスプリングバック現象が起こっていることを示唆しており, ソフト/ハード磁性相間の「正」の交換結合が十分に機能していることがわかった.

## 謝辞

本研究は JST 産学共創基礎基盤研究プログラムの支援を受けて行われた.

## 参考文献

- [1] Y. Toga, H. Moriya, H. Tsuchiura, A. Sakuma, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **266**, 012046 (2011)
- [2] D. Ogawa, K. Koike, S. Mizukami, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki, and H. Kato, *J. Magn. Soc. Jpn.* **36**, 5 (2012)
- [3] D. Ogawa, K. Koike, S. Mizukami, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki, and H. Kato, submitted.
- [4] E. E. Fullerton, J. S. Jiang, C. H. Sowers, J. E. Pearson, and S. D. Bader, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 380 (1998)

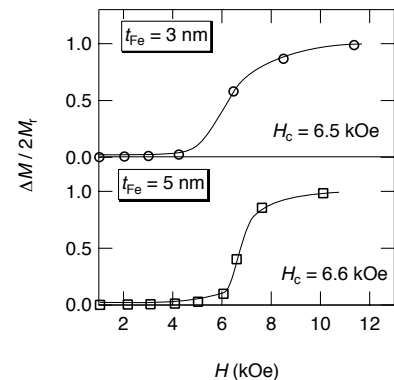


Fig.1  $\Delta M/2M_r$  versus reverse field for the SiO<sub>2</sub> / Ta(5 nm) / Nd-Fe-B(40 nm) / Fe( $t_{\text{Fe}}$ ) / Mo(10 nm) films

# Sm-Co/Ta/ $\alpha$ -Fe 積層型ナノコンポジット厚膜磁石の磁気特性

古閑 浩晃\*, 古川 雄也, 柳井 武志, 中野 正基, 福永 博俊

(長崎大学院 工学研究科)

Magnetic Properties of Sm-Co/Ta/ $\alpha$ -Fe Multi-Layered Nanocomposite Thick Film-Magnets.

Hiroaki Koga\*, Yuya Furukawa, Takeshi Yanai, Masaki Nakano, Hirotohi Fukunaga

(Nagasaki University)

## はじめに

我々はNd-Fe-B系磁石に替わる高温下でも使用可能な代替材料としてキュリー温度の高いSm-Co系磁石に着目し、PLD (Pulsed Laser Deposition) 法を用いたSm-Co/ $\alpha$ -Fe積層型ナノコンポジット磁石膜を作製し、その特性を報告してきた。この磁石膜ではSm-Coと $\alpha$ -Fe層間でCoとFeが相互に拡散していることが確認され、意図しない結晶相の析出や保磁力の低下につながっている<sup>(1)</sup>。そこで本研究では、層間の拡散を抑えるためにSm-Co層と $\alpha$ -Fe層間に高融点のTaバッファ層を挿入して磁気特性の向上を目指した。

## 実験方法

積層構造作製のため、Sm-Co,  $\alpha$ -Fe, Taからなる複合ターゲットを用いた。Sm-Coと $\alpha$ -Feの面積比は3:1とし、TaをSm-Coと $\alpha$ -Feの境界に配置した。Taの面積はSm-Coと $\alpha$ -Feの交換相互作用を切らないために、その積層厚が1nm以下となる様に決定した。回転する複合ターゲットをパルスレーザ( $\lambda=355$  nm)でアブレーションして、対面する基板の上に自動的に390周期のTM/Sm-Co/TM/ $\alpha$ -Fe超多周期積層構造を作製した。積層周期は約14nmであり、膜厚は6 $\mu$ m程度である。実験方法の詳細は文献<sup>(2)</sup>に示した。

## 実験結果

Fig.1に作製した磁石膜の結晶化後のX線回折パターンを示す。バッファ層を挿入した磁石膜の回折パターンでは、SmCo<sub>3</sub>からの回折線が弱まり、SmCo<sub>5</sub>からの回折線が強くなった。これは、層間でCoとFeが相互に拡散してSm-Co層の化学量論組成より少なくなっていたものが、バッファ層の挿入によりCoとFeとの層間での相互拡散が抑制され、Sm-Co層の組成がSmCo<sub>5</sub>と近くなったことが原因と考えられる。

Fig.2に保磁力、残留磁化のバッファ層の厚み依存性を示す。実線はバッファ層を挿入しない膜の保磁力、残留磁化のそれぞれの平均値を表している。また、作製した膜のSm含有量はSm/(Sm+Co) = 17.6~19.5[at.%]である。非磁性であるTaを挿入したことによって若干、残留磁化が減少している。一方、保磁力は大幅に向上しておりバッファ層の挿入の有効性を示した。

Fig.3に保磁力と残留磁化の関係と作製した膜のヒステリシスループを示している。残留磁化の減少を抑制しつつ保磁力を向上できることが分かる。

本研究の結果、 $(BH)_{\max}$ はバッファ層を挿入しないものに比べ約15%向上し、 $(BH)_{\max}=59$  kJ/m<sup>3</sup>が得られた。

## 文献

- (1) A. Tou et al. :J. Appl. Phys **115**, 17A748 (2014).
- (2) 古閑浩晃他：電気学会マグネティクス研究会資料 MAG-14-179 (2014).

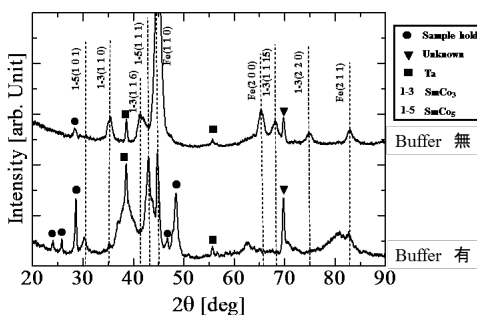


Fig.1 X-ray diffraction patterns for films with and without buffer layers.

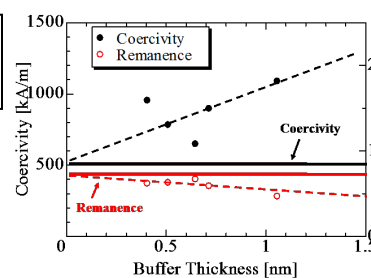


Fig.2 Coercivity and remanence as a function of buffer thickness.

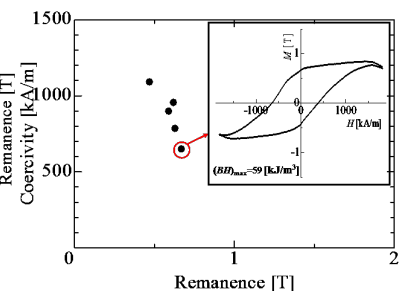


Fig.3 Relationship between coercivity and remanence, together with a hysteresis loop.

# ポストアニーリングを用いて作製した異方性 Sm-Co 厚膜磁石の磁気特性

古川雄也、古閑浩晃、柳井武志、中野正基、福永博俊  
(長崎大学)

Magnetic property of an anisotropic Sm-Co thick magnet prepared by post-annealing

Y. Furukawa, H. Koga, T. Yanai, M. Nakano, H. Fukunaga  
(Nagasaki Univ.)

## はじめに

Sm-Co/ $\alpha$ -Fe ナノコンポジット磁石は、高飽和磁化と高いキュリー温度を有するため、高温でも使用可能な磁石な候補の一つである。我々は既に等方性 Sm-Co/ $\alpha$ -Fe ナノコンポジット磁石を作製し、室温で  $100 \text{ kJ/m}^3$  の最大エネルギーを報告しており<sup>[1]</sup>、異方化することで磁気特性の向上が期待される。異方性磁石は成膜中に基板を加熱することによって得られるが、長時間 (60 min) の加熱によって Sm-Co 層と  $\alpha$ -Fe 層間で原子拡散が起こり、積層構造が破壊されてしまう。一方、Nd-Fe-B 系磁石では 2 ステップ熱処理 (基板加熱+ポストアニーリング) を用いることで異方性磁石が得られることが報告されている<sup>[2]</sup>。本研究では、異方性 Sm-Co/ $\alpha$ -Fe ナノコンポジット磁石を作製する前段階として、2 ステップ熱処理を用いて異方性 Sm-Co 厚膜磁石の作製を試み、上記の方法の Sm-Co 系磁石に対する有効性を検討した。

## 実験方法

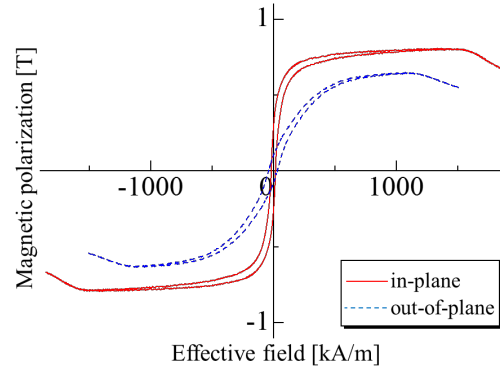
磁石膜の作製には PLD 法を用いた。回転する  $\text{Sm}_{1.4}\text{Co}_5$  ターゲットに Nd:YAG レーザ ( $\lambda=355 \text{ nm}$ ) を照射し、加熱された Ta 基板上に堆積させた。成膜中は、Ta 基板に電流を流し、ジュール熱を利用して基板を加熱した。成膜直後の磁石膜は軟磁性であったのでポストアニーリング ( $600^\circ\text{C}$  で 0 min) によって磁氣的に硬化させた。

## 実験結果

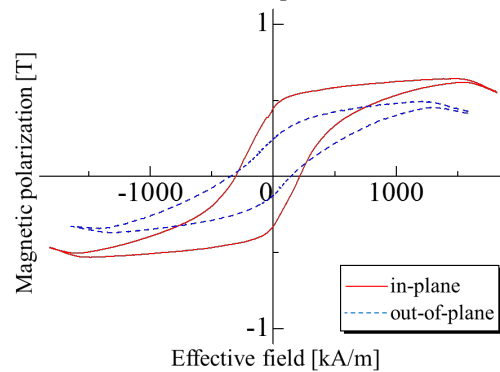
Fig.1 に基板温度  $200^\circ\text{C}$  で作製した Sm-Co 磁石膜の成膜直後(a)と熱処理後(b)のヒステリシスループを示す。成膜直後の膜は硬磁性を示さないが、面内方向に異方化していた。熱処理後は面内異方性を有したまま保磁力が増加した。

Fig.2 に等方性の Sm-Co 磁石膜(a)と基板温度  $200^\circ\text{C}$  で成膜した熱処理後の磁石膜(b)の X 線回折の結果を示す。どちらの試料も主に  $\text{SmCo}_5$  からのピークが観察されるが、Fig.2(b)では面直方向に配向している(002)面からのピークが観察されず相対的に面内方向に異方化していることが了解される。超伝導 VSM (最大印加磁界  $4800 \text{ kA/m}$ ) を用いて測定したヒステリシス曲線から面内および面直方向に磁化するために必要なエネルギーを計算し、異方性エネルギーを算出すると  $400 \text{ kJ/m}^3$  程度であった。この値は、各結晶の磁化容易軸が面内方向でランダムに配向した場合の異方性エネルギーの理論値  $10.7 \text{ MJ/m}^3$  ( $K_{u1} = 17.2$

$\text{MJ/m}^3$  として計算)と比較すると低い値であり、今後成膜および熱処理条件の詳細な検討が必要である。



(a) As-deposited



(b) After post-annealing

Fig.1 Hysteresis loops

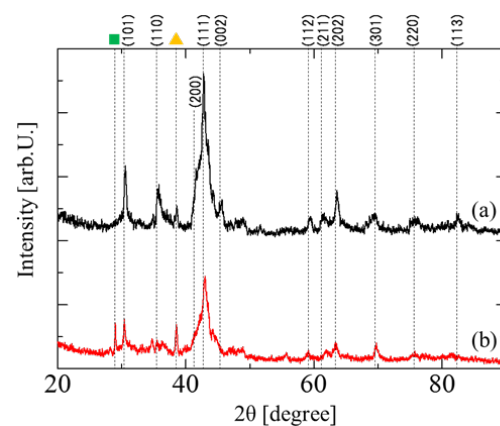


Fig.2 XRD patterns

[1] A. Tou, T. Morimura, M. Nakano, T. Yanai, and H. Fukunaga: *J. Appl. Phys.* **115**, 17A748 (2014).

[2] Ya. L. Linetsky and N.V. Kornilov: *J. Mater. Engineering and Performance* **4**, 188 (1995).

## Nd<sub>6</sub>(Fe, M)<sub>14</sub> 膜の磁気特性に及ぼす添加元素の影響

佐藤 岳、高田幸生、佐々木泰祐\*、大久保忠勝\*、宝野和博\*、加藤 晃\*\*、金子裕治  
(豊田中央研究所、\*物質・材料研究機構、\*\*トヨタ自動車)

Influence of additive elements on magnetic properties of Nd<sub>6</sub>(Fe, M)<sub>14</sub> films  
T. Sato, Y. Takada, T. Sasaki\*, T. Ohkubo\*, K. Hono\*, A. Kato\*\*, and Y. Kaneko  
(TOYOTA CENTRAL R&D LABS., \*National Institute for Materials Science,  
\*\*Toyota Motor Corporation)

### はじめに

Nd-Fe-B 系磁石では、Dy 削減の要求を発端に、これまでに微粒子化や粒界改質などによる保磁力の向上が検討されている。一方、Nd リッチ Ga 添加 Nd-Fe-B 焼結磁石で高い保磁力を得られることが近年報告されている<sup>1,2)</sup>。この焼結磁石では、一般的な Nd リッチ相に加えて Nd<sub>6</sub>Fe<sub>14</sub> 系合金相が粒界に生成しており、これまでの知見である粒界での Nd の濃化や Fe 濃度の減少とは異なった保磁力向上メカニズムが期待される<sup>3)</sup>。そこで本研究では、Nd<sub>6</sub>Fe<sub>14</sub> 系合金相の保磁力への作用を明確にするため、添加元素を変えて Nd<sub>6</sub>(Fe, M)<sub>14</sub> 膜を作製し、添加元素 M および添加量による磁気特性の変化を検討した。

### 実験方法

試料は、超高真空スパッタ装置(到達真空度  $5 \times 10^{-8}$  Pa 以下)で作製し、熱酸化膜付き Si 基板上に Ta 10 nm/ Nd<sub>6</sub>Fe<sub>14-x</sub>M<sub>x</sub> 100 nm/ Ta 20 nm の膜構成とした。添加元素 M には Al, Si, Co, Ga を用いた。Nd-Fe-M 膜は、650°C に加熱した状態で Nd<sub>6</sub>Fe<sub>14</sub> 組成層と Nd<sub>6</sub>M<sub>14</sub> 組成層を交互に積層し、その後、加熱を 1 時間保持することで均質化を行い作製した。M 含有量 x は 0~2.7 となるように積層厚みで制御した。磁気特性の評価には VSM を用い、作製した試料の膜面内の方向について測定を行った。また、構造解析は XRD(Cu K $\alpha$  線源)にて行った。

### 実験結果

図 1 に、Nd<sub>6</sub>Fe<sub>12.6</sub>M(= Al, Si, Co)<sub>1.4</sub> 膜および Nd<sub>6</sub>Fe<sub>13</sub>Ga 膜の飽和磁化を示す。Si および Co の場合には、飽和磁化は添加無しの場合の 461 emu/cm<sup>3</sup> に対し 10% 程度の増減であった。一方、Al の場合には 267 emu/cm<sup>3</sup>、Ga では 27 emu/cm<sup>3</sup> に減少した。XRD 解析から、いずれの場合も Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 相が生成したが、Al と Ga の場合には更に Nd<sub>6</sub>(Fe, M)<sub>14</sub> 相の生成が確認された。

図 2 に、Al および Ga の添加量による飽和磁化の変化を示す。いずれも添加量に対して飽和磁化は直線的に減少し、Ga では含有量 x > 1 でほぼ 0 となった。この組成域では、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 相の生成は抑制され、Nd<sub>6</sub>(Fe, M)<sub>14</sub> 相の生成が主として観察された。

以上のように、Ga や Al の添加で Nd<sub>6</sub>(Fe, M)<sub>14</sub> 膜の飽和磁化の減少が顕著に見られ、Nd<sub>6</sub>(Fe, M)<sub>14</sub> 相が Nd-Fe-B 磁石の粒界に生成した場合に、粒界の磁化を低減し Nd-Fe-B 結晶粒間の磁気的な相互作用を抑制することが明らかになった。

### 参考文献

- 1) 長谷川ら, 粉体粉末冶金協会春季大会予稿集, p.202 (2013).
- 2) 山崎ら, 日本金属学会春季講演大会予稿集, S7・21 (2014).
- 3) H. Sepehri-Amin, et al., Scripta Mater., **63**, 1124 (2010).

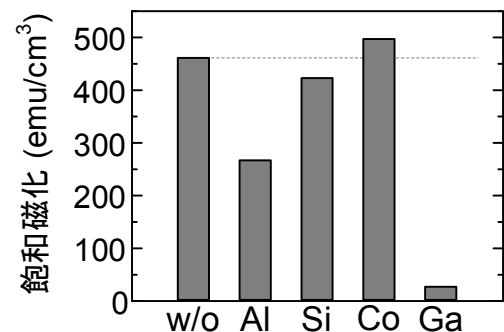


図 1 Nd<sub>6</sub>Fe<sub>12.6</sub>M(= Al, Si, Co)<sub>1.4</sub> 膜および Nd<sub>6</sub>Fe<sub>13</sub>Ga 膜の飽和磁化. 添加無しの場合を w/o と表記.

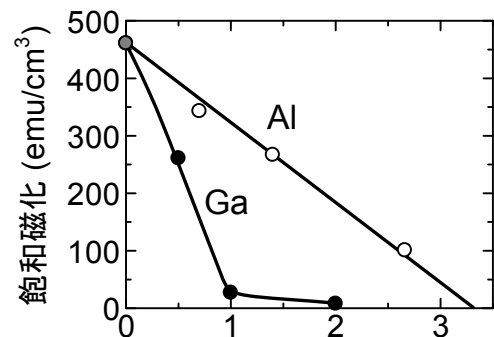


図 2 Nd<sub>6</sub>Fe<sub>14-x</sub>M(= Al, Ga)<sub>x</sub> 膜の M 含有量 x に対する飽和磁化の変化.

## ThMn<sub>12</sub> 型 (Nd<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>)-(Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>)<sub>11.5</sub>-Ti<sub>0.5</sub>-N 粉における添加元素効果

佐久間紀次、鈴木俊治\*、久野智子\*、漆畑貴美子\*、矢野正雄、加藤晃、真鍋明、小林久理眞\*  
(トヨタ自動車(株)、高効率モーター用磁性材料技術研究組合(MagHEM)、静岡理工科大\*)

Elemental substitution effect on ThMn<sub>12</sub> phase stability of (Nd<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>)-(Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>)<sub>11.5</sub>-Ti<sub>0.5</sub>-N powder

N.Sakuma, S.Suzuki, T.Kuno, K.Urushibata, M.Yano, A.Kato, A.Manabe, K.Kobayashi

(Toyota Motor Corporation, Technology Research Association of Magnetic Materials for High-Efficiency Motors (MagHEM), \*Shizuoka Institute of Science and Technology (SIST))

### はじめに

ThMn<sub>12</sub> 型結晶構造を有する 1-12 系強磁性物質は高い飽和磁化(M<sub>s</sub>)と異方性磁界(H<sub>a</sub>)を有し、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の磁気特性を超える可能性がある物質として注目されている<sup>1)2)</sup>。これらの高い磁気特性の発現機構や、相安定化機構の解明は、本物質の高性能磁石化の可能性を見極めるために重要である。本発表では高い飽和磁化が報告<sup>2)</sup>された(Nd<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>)-(Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>)<sub>11.5</sub>-Ti<sub>0.5</sub>-N 粉末の Zr, Co, Ti の添加効果について考察した。

### 実験方法

ストリップキャスト法によって作製した(Nd<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>)-(Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>)<sub>11.5</sub>-Ti<sub>0.5</sub> 合金を溶体化処理後、粉碎分級して数十 μm 径の粉末とし、窒素ガス中で窒化処理を行った。試料の結晶構造評価には XRD(RIGAKU, SmartLab)、Cs-STEM(JEOL, ARM200F)、磁気特性評価には VSM(QuantumDesign, Inc. PPMS(9T))を用いた。

### 実験結果

(Nd<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>)-(Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>)<sub>11.5</sub>-Ti<sub>0.5</sub>-N 粉末の [001] 方向からの STEM-EDX 結果を Fig.1 に示す。Nd と Fe の像から、原子分解能でそれぞれの元素サイトの識別ができていことがわかる。添加元素である Zr は Nd2a サイトに、Ti は Fe8i サイトに濃化していることが分かり、報告されている結晶構造解析結果<sup>3)</sup>と整合していた。安定化元素の Ti 量を減少させて Fe 比率を増やすと、Nd を中心とし Fe8i, Fe8j サイトで構成される 6 員環の [100] 方向の長さ (Fig.1 の原子モデル図参照) が縮むため構造が不安定となると推察される。そのため、Fe 分率が増加しても異方性磁界を損なわずに磁化の向上が可能であると推察される。当日は結晶構造や磁気特性の Zr 置換量依存性についても言及を行う。

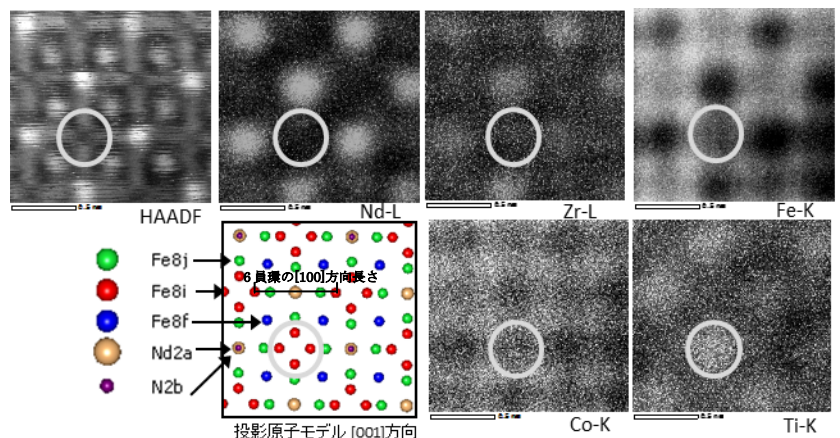


Fig.1 Element specific STEM-EDX mapping of (Nd<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>)-(Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>)<sub>11.5</sub>-Ti<sub>0.5</sub>-N (Circle in center is a marker of Fe8i site)

### 謝辞

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の未来開拓研究プロジェクト 次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発の結果得られたものである。

### 参考文献

- 1) Y. Hirayama et al., *Scripta Materialia*, **95**, 70 (2015)
- 2) S. Suzuki et al., *AIP advances*, **4**, 117131(2014)
- 3) 小林久理眞ら, 日本金属学会春期講演大会, **S1-9** (2015)

## ThMn<sub>12</sub>系における窒化機構の解明

久野智子、鈴木俊治、漆畑貴美子、小林久理眞  
佐久間紀次\*、鷲尾宏太\*、矢野正雄\*、加藤晃\*、真鍋明\*  
(静岡理工科大学、\*トヨタ自動車株式会社)

### Analysis of nitriding mechanism in ThMn<sub>12</sub> new magnet materials

T. Kuno, S. Suzuki, K. Urushibata, K. Kobayashi  
N. Sakuma, K. Wasio, M. Yano, A. Kato, A. Manabe  
(Shizuoka Institute of Science and Technology,\*Toyota Mortor Corporation)

#### はじめに

ThMn<sub>12</sub>系窒化物では、高い磁気特性を示す新磁性化合物が見出された<sup>1)</sup>。しかし、この新化合物の窒化機構の詳細は不明である。本研究では、従来研究されたNd(Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>)<sub>11</sub>Ti合金((I)試料)を標準試料として、(Nd<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>)(Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>)<sub>11.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>系新化合物(Ti, Co, Zr含有量を変更)((II)試料群)における窒素(N)原子の拡散及び窒化物生成機構について検討する。

#### 実験方法

予備実験としてThMn<sub>12</sub>系窒化物の窒素の再拡散の確認を行った。粒径<32 μmの(I)試料粉体をN<sub>2</sub>ガス雰囲気中で窒化した試料と、同試料をさらにAr雰囲気中でアニールした試料を調製した。得られた粉体のN濃度分布を電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)で分析した。また、(II)試料群については、その組成(Ti, Co, Zr含有量)を変化させた合金を窒化し、窒素含有量を変化させた一連の化合物を調製した。得られた窒化物のThMn<sub>12</sub>構造中の窒素の含有量、分布、占有サイトについて検討した。そして、(I)試料と同様に、窒素の再拡散を中心に窒化機構についても検討した。

#### 実験結果

Fig.1は(I)試料をN<sub>2</sub>ガス雰囲気中で450°C/4h窒化した試料のEPMAによるN濃度分布分析結果である。Fig.2は同条件で窒化後、Ar雰囲気中で450°C/48h熱処理した試料を同様にN濃度分布分析した結果である。重量増から算出したN量は前者が9.7at%、後者が11.0at%である。また、後者の試料は粒子表面の窒素が中心部へ拡散している。以上の結果から、ThMn<sub>12</sub>系窒化物は熱処理によりN原子の再拡散が可能であることが明らかとなった。

一方、(II)試料群ではThMn<sub>12</sub>構造中の窒素含有量が(Nd,Zr)(Fe,Co)<sub>11.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>N<sub>x</sub>表示でx>1の窒化物試料が得られた。この結果から、従来指摘された2bサイト以外の位置をN原子が占有している可能性が明らかになった。また、窒化とアニール条件の最適化により、既報の化合物<sup>1)</sup>の物性に匹敵する比較的広い組成領域の試料群も見出されている。

報告時には、窒化及び再拡散時のThMn<sub>12</sub>構造中の窒素原子の拡散機構と同係数<sup>2)</sup>についても報告する予定である。

#### 謝辞

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の未来開拓研究プロジェクト 次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発の結果得られたものである。

#### 参考文献

- 1) S.Suzuki et al. AIP Advances 4, 117131 (2014)
- 2) J.Crank, *Mathematics of Diffusion*, (Oxford University Press)(1956)

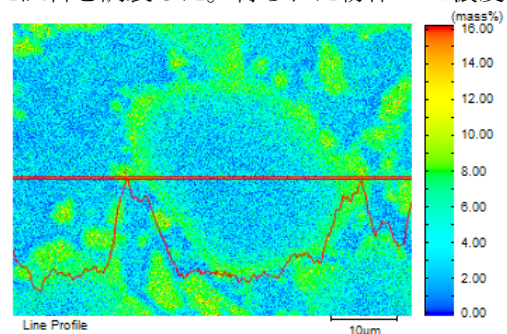


Fig.1 N-distribution in (I)-sample  
(Nitrided at 723K for 4hrs)

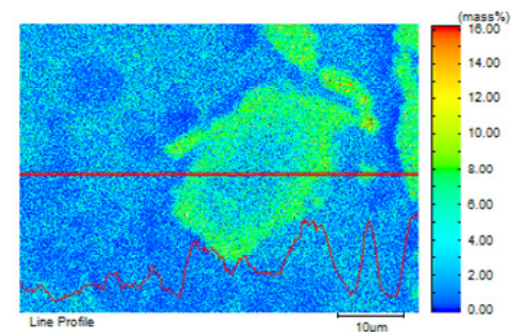


Fig.2 N-distribution in (I)-sample  
(Annealed at 723K for 48hrs of Fig.1 sample)

# ThMn<sub>12</sub> 構造を有する NdFe<sub>12-y</sub>Ti<sub>y</sub>N<sub>x</sub> の Ti の効果

平山悠介、高橋有紀子、広沢哲、宝野和博  
(物質・材料研究機構、元素戦略磁性材料研究拠点)

Effects of substitution with Ti on the NdFe<sub>12-y</sub>Ti<sub>y</sub>N<sub>x</sub> compounds with ThMn<sub>12</sub> structure

Y.Hirayama, YK.Takahashi, S.Hirosawa and K.Hono

(The Elements Strategy of Initiative Center for Magnetic Materials, National Institute for Materials Science)

## はじめに

R-Fe 系化合物 (R: 希土類元素) には多くの相が存在するが、ThMn<sub>12</sub> 相は鉄の含有量が最大であるために、大きな磁化が期待される。また、希土類元素の含有量が少なく、資源の観点からも非常に有用な材料である。近年、第一原理計算により、ThMn<sub>12</sub> 構造を有する NdFe<sub>12</sub>N の飽和磁化は Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B のそれよりも大きな磁化を有する可能性が示唆された<sup>1)</sup>。その後、薄膜法により、NdFe<sub>12</sub>N<sub>x</sub> 膜 (~70、~360 nm) の合成に成功し、その基本磁気特性 (異方性磁界、飽和磁化、キュリー温度) は、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B のそれらを超える値を有することが報告され<sup>2)</sup>、再度注目が集まっている。しかしながら、報告されている NdFe<sub>12</sub>N<sub>x</sub> 膜は単相ではなく Fe の析出が抑制できておらず、保磁力については言及できていない。さらに、バルクでは NdFe<sub>12</sub>N<sub>x</sub> の合成に成功しておらず、NdFe<sub>11</sub>TiN<sub>x</sub> のように Fe をある程度 Ti 等で置換しなければ ThMn<sub>12</sub> 構造を得られないのが現状である<sup>3)</sup>。そこで、本研究では構造安定化元素として Ti 用い、 $\alpha$ -Fe 析出のないエピタキシャル NdFe<sub>12-y</sub>Ti<sub>y</sub>(N<sub>x</sub>) 膜形成を MgO(100) 単結晶基板上に試み、その試料内での Ti の役割を評価した。

## 実験方法

試料作製には DC マグネトロン同時スパッタ法を用い、600°C に加熱した MgO(100) 基板上に下地層として W(001) をエピタキシャル成長させ、その上に約 50 nm の NdFe<sub>11</sub>Ti (at. %) 膜を形成した。その後、15 mtorr の N<sub>2</sub> 雰囲気下、400°C において 1 時間窒化処理を行うことで NdFe<sub>11</sub>TiN<sub>x</sub> 膜を得た。構造評価には XRD (RIGAKU, SmartLab)、TEM (FEI, TitanG2) を、磁化曲線測定には VSM (Quantum Design, Inc. MPMS SQUID VSM) を用いた。

## 実験結果

Fig.1 に作製した試料の XRD 結果を示す。(a) は窒化前、(b) は窒化後の試料の測定結果である。(c) には参考として Ti を用いずに作製した NdFe<sub>12</sub>N<sub>x</sub> の XRD 測定結果を示す<sup>2)</sup>。いずれの試料からも、ThMn<sub>12</sub> 構造由来の (002)、(004) からの回折ピークが確認でき、*c* 軸が MgO(001) 面に垂直であるエピタキシャル NdFe<sub>11</sub>Ti(N<sub>x</sub>) の作製に成功した。また、Ti を置換させることで、 $\alpha$ -Fe の析出を抑制することができ、窒化後も Fe の析出は見られなかった。

本発表では、詳細な磁化測定結果、TEM 観察結果を報告する。

## 参考文献

- 1) T. Miyake *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **83**, 043702 (2014).
- 2) Y. Hirayama *et al.*, *Scripta Materialia* **95**, 70–72 (2015).
- 3) Ying-chang Yang *et al.*, *Solid State Commun.* **78** (1991)

317

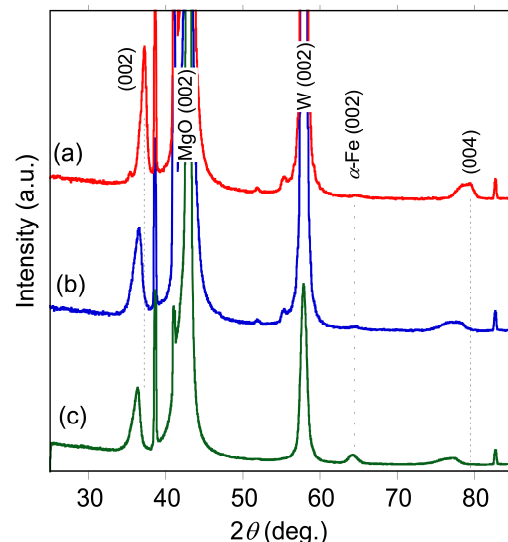


Fig.1 XRD spectra of (a)NdFe<sub>11</sub>Ti and (b)NdFe<sub>11</sub>TiN<sub>x</sub> (c)NdFe<sub>12</sub>N<sub>x</sub><sup>2)</sup>

# 急凝固法により作製した Sm-Fe-N 系合金急冷薄帯の固化成形

齋藤哲治

(千葉工業大学)

Magnetic properties of Sm-Fe-N melt-spun ribbons

Tetsuji Saito

(Chiba Institute of Technology)

## はじめに

Sm-Fe-N 合金粉末は高温で分解するため Nd-Fe-B 磁石とは異なり、焼結により固化成形できないことが欠点となっていた。そのため、現在 Sm-Fe-N 磁石はボンド磁石として使用されている。最近、新しい固化成形法である冷間圧縮せん断法により Sm-Fe-N 合金粉末が固化成形できることがわかってきたが、冷間圧縮せん断法では板状の試料しか得られない<sup>(1)</sup>。そこで、放電プラズマ焼結法により Sm-Fe-N 合金粉末が固化成形できるかどうかについて検討したところ、高温で分解する Sm-Fe-N 合金粉末も分解温度以下で放電プラズマ焼結することにより固化成形できることがわかってきた<sup>(2)</sup>。本研究では、急凝固法により作製した Sm-Fe-N 系合金急冷薄帯の放電プラズマ焼結法による固化成形について検討したので報告する。

## 実験方法

高周波溶解により Sm-Fe 合金を作製した後、急凝固法により Sm-Fe 合金急冷薄帯を作製した。次に、Sm-Fe 合金急冷薄帯に熱処理を施した後、窒素中で熱処理を施すことにより Sm-Fe-N 合金粉末を作製した。得られた Sm-Fe-N 合金粉末の固化成形を放電プラズマ焼結法で試みた。なお、焼結条件としては、雰囲気は真空中、焼結温度は 673–873K、焼結圧力は 100MPa とした。また、比較のため Sm-Fe-N 合金粉末の固化成形も放電プラズマ焼結法で試みた。得られた試料の密度はアルキメデス法で測定した。得られた試料の構造と組織は、X 線回折装置、透過型電子顕微鏡で調べた。得られた試料の熱磁気特性および試料のヒステリシス曲線は振動試料型磁力計で測定した。

## 結果および考察

放電プラズマ焼結法で Sm-Fe-N 合金粉末はバルクの磁石に固化成形できることが、その磁気特性は原料粉末に比べて大きく低下することがわかった。これは Sm-Fe-N 合金粉末が微細で熱に弱いためであると思われる。そこで、急凝固法により Sm-Fe-N 合金急冷薄帯を作製し、その固化成形を放電プラズマ焼結法で試みた。図 1 に Sm-Fe-N 合金急冷薄帯を放電プラズマ焼結法により 673–873K で固化成形した試料のヒステリシス曲線を示す。Sm-Fe-N 合金急冷薄帯を 673K で固化成形した試料は原料に用いた Sm-Fe-N 合金急冷薄帯と同様に高い保磁力を示すことがわかった。このことより、Sm-Fe-N 合金急冷薄帯は放電プラズマ焼結法で固化成形できることがわかった。しかし、Sm-Fe-N 合金急冷薄帯を 773K で固化成形した試料の保磁力は小さく、873K で固化成形した試料はほとんど保磁力を示さないことがわかった。このことより急凝固法により作製した Sm-Fe-N 合金急冷薄帯も高温では分解することがわかった。

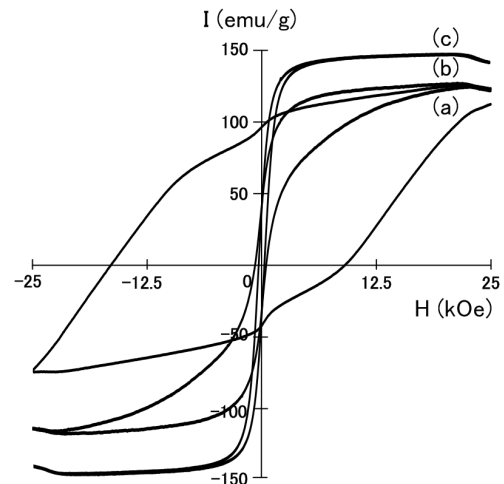


Fig.1 Hysteresis loops of Sm-Fe-N magnets produced by spark plasma sintering at (a) 673 K, (b) 773 K, and (c) 873 K.

## 参考文献

- 1) T. Saito, H. Sato, H. Takeishi, and N. Nakayama, Appl. Phys. Lett. vol. 89, 162511 (2006).
- 2) T. Saito, J. Magn. Magn. Mater., vol.320, pp.1893-1897 (2008).