

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¹⁾。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^{2,3)}。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。

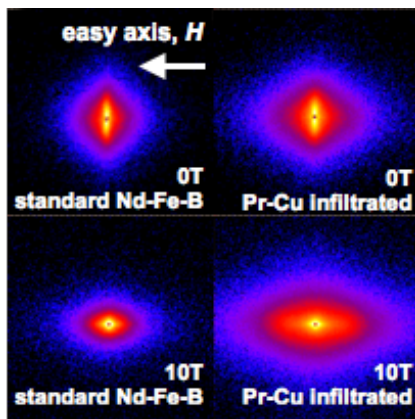


Fig. 1 SANS patterns of Nd-Fe-B hot-deformed magnet and Pr-Cu infiltrated magnet.

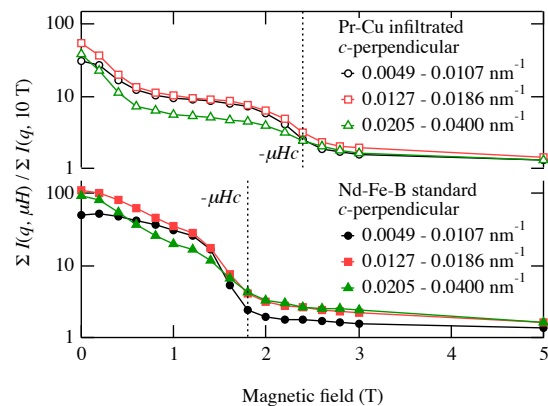


Fig. 2 Magnetic field dependence of SANS intensities for different Q ranges.

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^{1,2}, 斉藤耕太郎², 矢野正雄³, 原田雅史⁴, 庄司哲也³, 佐久間紀次³, 真鍋明³, 加藤晃³, Uwe Keiderling⁵, 小野寛太²
 (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^{1,2}, K. Saito², M. Yano³, M. Harada⁴, T. Shoji³, N. Sakuma³, A. Manabe³, A. Kato³, U. Keiderling⁵, K. Ono²

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

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 α 、及び有効反磁場係数 N_{eff} により決まる。Nd₂Fe₁₄B は高い異方性磁界と飽和磁化を示すため、Nd₂Fe₁₄B 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。Nd₂Fe₁₄B 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 Nd₂Fe₁₄B 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)。

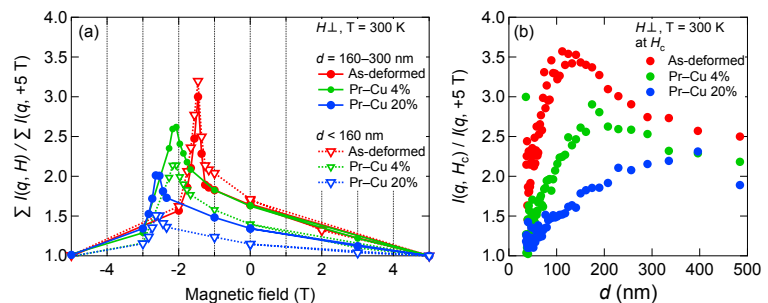


Fig. 1 Pr-Cu infiltration dependence of (a) integrated SANS intensities along the magnetic-field perpendicular direction¹⁾ and (b) SANS intensity at the coercive force normalized by the SANS intensity at +5 T for Nd-Fe-B hot-deformed magnets.

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^{ab}, H. Sepehri-Amin^a, M. Yano^c, A. Kato^c, T. Shoji^c, T. Ohkubo^a, and K. Hono^{ab}

^aESICMM, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan

^bGraduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8577, Japan

^cToyota 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^[1], 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^[2,3]. Nd has eutectic reactions with various types of Nd_xM_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^[4]. 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 $\text{Nd}_{13.2}(\text{Fe},\text{Co})_{\text{bal}}\text{B}_{4.7}\text{Ga}_{0.5}$ (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°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).

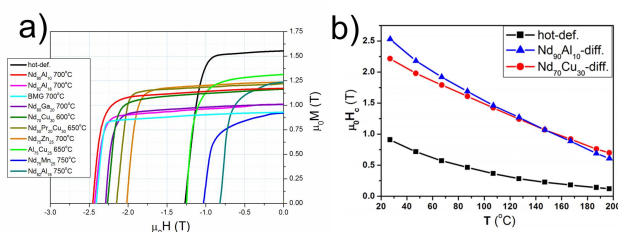


Fig.1 Demagnetization curves of the hot-deformed and diffusion-processed magnets a); temperature dependence of hot-deformed, NdAl-diffused and NdCu-diffused magnets b).

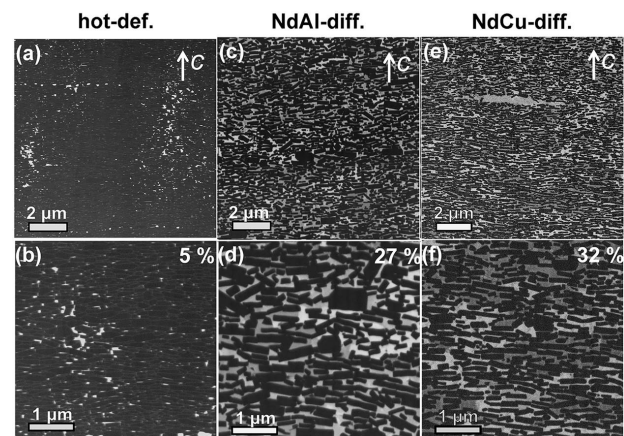


Fig.2 BSE-SEM images of the hot-deformed (a,b), NdAl-diffused(c,d) and NdCu-diffused magnets (e,f) with c-axis in-plane.

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

U.M.R. Seelam¹, L.H. Lihua¹, T. Akiya¹, H. Sepehri-Amin¹, T. Ohkubo¹, M. Yano², N. Sakuma², A. Manabe², A. Kato² and K. Hono¹

¹Elements Strategy Initiative Center for Magnetic Materials (ESICMM)

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

²Advanced 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 Nd₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀ (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 (Pr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀) 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.

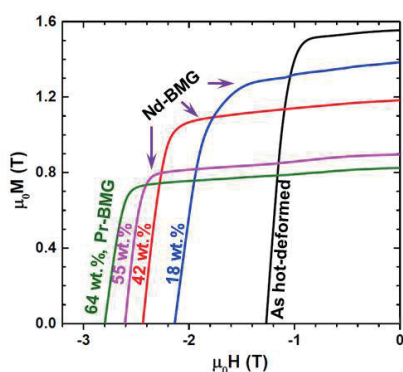


Fig.1: Magnetization curves before and after infiltration process

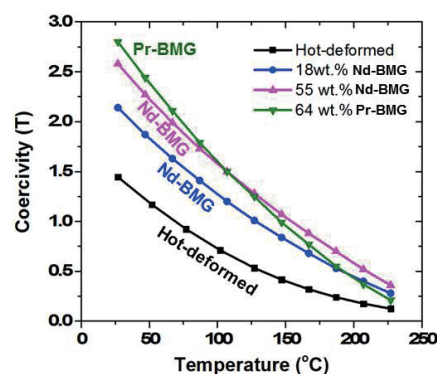


Fig.2: Temperature dependence before and after infiltration process

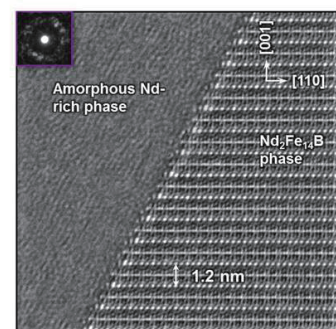


Fig.3: Amorphous grain boundary phase formation beside Nd₂Fe₁₄B phase

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¹, 菊池伸明¹, 岡本聡^{1,2}, 北上修¹, 秋屋貴博², H. Sepehri-Amin²,
大久保忠勝², 宝野和博², 日置敬子³, 服部篤³
(東北大学¹, ESICMM, NIMS², 大同特殊鋼(株)³)

FORC diagram analysis on hot-deformed Nd-Fe-B magnets with and without Nd-Cu diffusion process
T. Yomogita¹, N. Kikuchi¹, S. Okamoto^{1,2}, O. Kitakami¹, T. Akiya², H. Sepehri-Amin²,
T. Ohkubo², K. Hono², K. Hioki³, and A. Hattori³
(¹Tohoku Univ., ²ESICMM, NIMS, ³Daido 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¹⁾。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²⁾。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³⁾。

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。

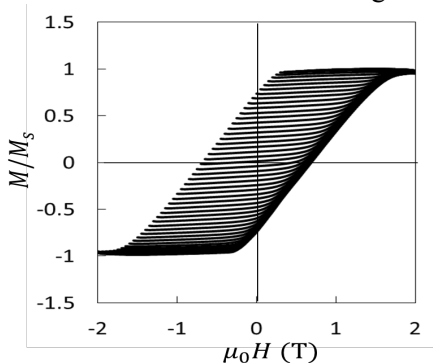


Fig.1. FORCs of GBD magnet

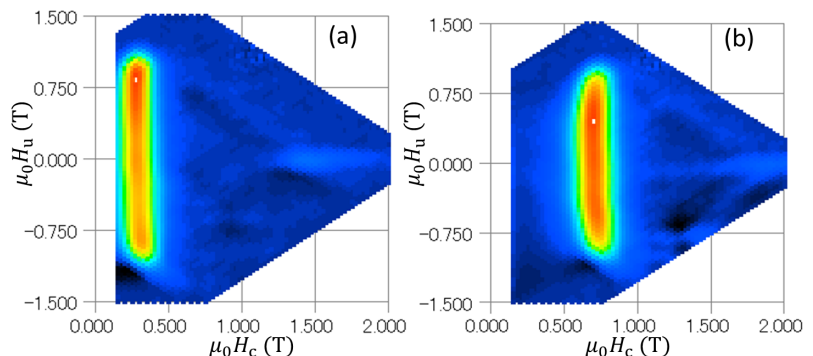


Fig.2. FORC diagrams of (a) AHD and, (b) GBD magnets

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)