

Ga 添加焼結 Nd-Fe-B 磁石の FORC 解析

宮澤和則¹, 蓬田貴裕¹, 岡本聡^{1,2}, 菊池伸明¹, 北上修¹, 佐々木泰祐², 大久保忠勝², 宝野和博²,
高田幸生³, 佐藤岳³, 金子裕治³, 加藤晃⁴

(¹東北大学, ²ESICMM, 物材機構, ³豊田中研, ⁴トヨタ自動車)

FORC analysis on Ga added Nd-Fe-B sintered magnets

K. Miyazawa¹, T. Yomogita¹, S. Okamoto^{1,2}, N. Kikuchi¹, O. Kitakami¹, T.T. Sasaki², T. Ohukubo², K. Hono²,
Y. Takada³, T. Sato³, Y. Kaneko³, A. Kato⁴

(¹Tohoku Univ., ²ESICMM, NIMS, ³Toyota Central R&D Labs., Inc. ⁴Toyota Motor Corp)

1. はじめに

焼結 Nd-Fe-B 磁石はハイブリッド/電気自動車の駆動用モータへの適用など、環境・省エネルギー技術におけるキーマテリアルの一つである。さらなる高性能化のために保磁力 H_c の増大が強く求められており、高 H_c 磁石として近年注目を集めているのが Ga 添加焼結 Nd-Fe-B 磁石である¹⁾。First-order reversal curve (FORC)解析は磁化反転に関する詳細な情報を考察するうえで非常に有効な手法であり²⁾、これまでに我々は熱間加工 Nd-Fe-B 磁石に対して詳細な検討を進めてきた³⁾。今回、Ga 添加焼結 Nd-Fe-B 磁石に対して FORC 解析を実施した結果を報告する。

2. 実験方法

試料はマクロな反磁界係数を小さくするため $0.5 \times 0.5 \times 3 \text{mm}^3$ のピラー形状に加工して測定を行った。 c -軸は長軸に平行である。測定は VSM を用いた。比較のために商用焼結 Nd-Fe-B 磁石も併せて測定しており、測定温度は室温から 200°C の範囲で行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に商用磁石, Fig. 2 に Ga 添加磁石の FORC 解析結果を示す。商用磁石では、 $\mu_0 H_c = 1.07 \text{ T}$ であり、その FORC diagram には $H = H_c$ に対応する強いスポットに加えてゼロ磁場付近にも弱いスポットが確認される。このような低磁場スポットの存在は、焼結 Nd-Fe-B 磁石における特徴の一つである⁴⁾。一方, Ga 添加磁石では $\mu_0 H_c = 1.56 \text{ T}$ であり、その FORC diagram においては、低磁場スポットが非常に弱くなっていることが分かり、高 H_c 発現との相関が示唆される。現在、これらの温度依存性を測定し、高磁場/低磁場スポットと H_c 挙動の相関について調査している。

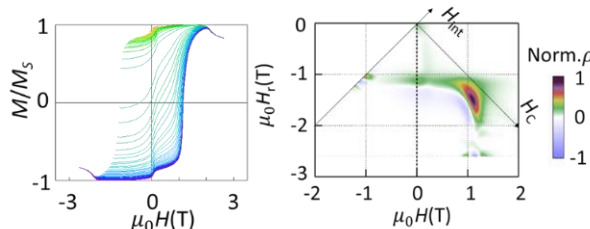


Fig. 1 FORCs and FORC diagram of commercially available sintered magnet at rt

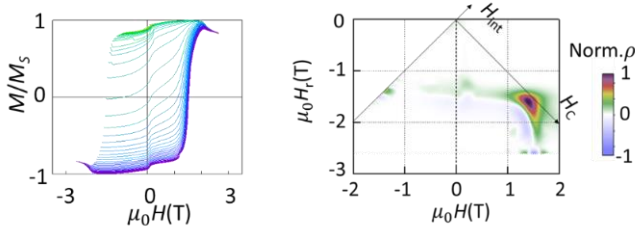


Fig. 2 FORCs and FORC diagram of Ga-added sintered Nd-Fe-B magnet at 50°C

4. 参考文献

- 1) T.T. Sasaki et al. *Scr. Mater.*, **113**, 218 (2016)
- 2) C. Pike et al., *J. Appl. Phys.* **85**, 6660 (1999)
- 3) T. Yomogita et al., under review
- 4) T. Schrefl et al., *J. Appl. Phys.* **111**, 07A728 (2012)

大規模シミュレーションによる粒界相のピンニング効果の研究

塚原宙、岩野薫、三俣千春¹、石川正、小野寛太
(高エネ研,¹ 物材機構)

Investigation for directional dependency of pinning effect of grain boundary phase using large-scale micromagnetic simulation

H. Tsukahara, K. Iwano, C. Mitsumata¹, T. Ishikawa, and K. Ono
(KEK, ¹NIMS)

はじめに

近年温室効果ガスによる温暖化が深刻し電気自動車などの低炭素社会に向けた技術が重要になっている。永久磁石はその技術の中核を担う材料であり、さらなる高性能化に向けた研究が精力的になされている。永久磁石は多数の粒子から構成され、磁気特性向上のためには粒子間の磁氣的分断による磁化反転の阻止が重要になる。永久磁石では浸透処理による粒界相の改質などの手法で磁化反転の伝搬を阻害する。しかしながら磁化反転伝搬における粒界相の役割は完全には理解されていない。我々は反磁場の効果も含め粒界相の役割について大規模シミュレーションを用いて研究した。その結果、外部磁場平行方向と比べて垂直方向に対して粒界相による磁気分断を行うことで磁化反転の伝搬が阻害される事を明らかにした。

計算手法

図1(a)に示される様に立方体の粒子を格子状に並べた異方性磁石モデルを用いてシミュレーションを行った。粒径は64nmであり異方性磁石モデル1辺の長さは1024nmである。磁化ダイナミクスは異方性磁石モデルを1辺2nmの立方体セルで分割し、Landau-Lifshitz-Gilbert方程式を周期境界条件下で解き計算した。よってこの異方性磁石モデルは4,096個の粒子から構成されており、シミュレーションでは約1億セルを用いている。今回のシミュレーションでは図1(b), (c)に示される様に xy 平面および z 軸方向のみ粒界相がある場合を考え、それぞれtype AおよびBとした。外部磁場は z 軸方向に印加される。粒子を構成する物質はNd₂Fe₁₄Bを想定し、飽和磁化1281.2 emu/cm³、磁気異方性定数 4.5×10^7 erg/cm³、交換スティフネス定数 12.5×10^{-7} erg/cm およびギルバートダンピング定数1.0を用いた。また粒界相は強磁性体を仮定し、主相粒子に比べ飽和磁化は10%、交換スティフネス定数は1%とし、磁気異方性は無いとした。シミュレーションは独自に開発したシミュレーターを使用しKEKのスーパーコンピューティングシステムBlue Gene/Qで実行した[1]。容易軸は平均で z 軸から11.6°傾いたモデルを作成した。

結果

シミュレーションから計算された磁化曲線を図1(d)に示す。磁化曲線は粒界相が存在する方向に大きく依存し、保磁力はtype Aで約36kOeでありtype Bに比べ1.28倍大きな値となった。Type Aでは磁化は徐々に減少しているのに対し、type Bでは急激に磁化が減少する。図1(e)および(f)にtype AおよびBの外部磁場が-36kOeでの磁化状態を示す。Type Aでは粒界相でのピンニング効果により磁化反転領域は z 軸方向のみに伝搬している事が分かる。これに対しType Bでは、反磁場の影響により、 z 方向に粒界相があるにも関わらず磁化反転が磁石全体に広がる。

謝辞

本研究のシミュレーションは、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の大型シミュレーション研究(課題番号16/17-25)により行われた。

[1] H. Tsukahara, K. Iwano, C. Mitsumata, T. Ishikawa, K. Ono, Comput. Phys. Commun, 207, 217 (2016).

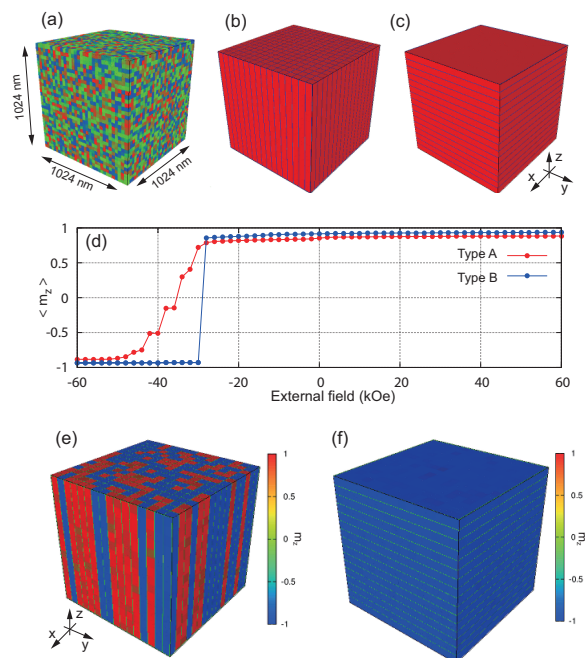


Fig 1: The simulation model (a), the grain boundary phase of type A (b) and B (c). The black lines represent the grain boundary phase. The calculated hysteresis curve (d), and the magnetization of type A (e) and B (f), when external field is -36kOe.

UHM 着磁に適した Nd-Ce-Fe-B 系急冷薄帯の開発

村上勘太、戸高孝、花島健太郎*、幸村治洋*
(大分大、*ミネベアミツミ)

Development of Nd-Ce-Fe-B based melt-spun ribbons for UHM magnetization
Kanta Murakami, Takashi Todaka, Kentaro Hanashima and Haruhiro Komura
(Oita Univ., MinebeaMitumi Co. Ltd.)

はじめに

近年、車載用途のモータ開発が盛んに行われており、磁石にも耐熱性が要求されている。耐熱磁石としては、高保磁力の焼結磁石を利用することが多いが、使用環境によっては耐熱ボンド磁石が使用される場合がある。耐熱ボンド磁石には耐熱磁粉が使用されているが、ボンド磁石としては高コストになること、高保磁力による着磁率の低下が課題となっている。そこで、本研究では着磁率の高い着磁方法である UHM (Ultra High Magnetizing) 着磁¹⁾に適した低コストかつ高保磁力な耐熱ボンド磁石用の磁粉開発を目的とした。また、UHM 着磁を行う場合、ボンド磁石の Curie 温度が低くなることによるメリットがある。そこで、Nd をより安価な Ce に一部置換することで、磁粉の低コスト化と Curie 温度の制御を試みた。また Zr 添加による保磁力と Curie 温度へ与える影響についても同時に検討した。

作製試料および熱処理条件

組成は Nd-Fe-B 系を基準とし、希土類量は 11 及び 13 at% で、Nd のみの試料と Nd の 30% を Ce で置換した試料を作製し、Ce 置換の効果を調べた。また、B は 6、8 そして 10 at% と変化させ、磁気特性に与える影響を調べた。さらに、Zr を 2 及び 5 at% 添加し、保磁力と Curie 温度への影響を調べた。磁粉は、母合金作製後にメルトスピニング法による急冷を行って作製した。作製した試料は 600 °C、650 °C 及び 700 °C で熱処理し(保持時間なし)、保磁力 H_c 、飽和磁化 J_s (最大磁化 at 15 kOe) ならびに保磁力が最も大きい試料の Curie 温度 T_c の測定を行った。母合金は超小型真空アーク溶解装置(日新技研製、NEV ADO 3 型)を用いて作製し、急冷薄帯は液体急冷凝固装置(日新技研製、NEV-A05)を用いて作製した。磁気特性は振動試料型磁力計(VSM: 理研電子、BHV-35H)で評価した。

測定結果

Fig. 1 に Zr の添加量に対する保磁力と Curie 温度の関係を示す。Fig. 1(a), は希土類が Nd のみであり、Fig. 1 (b)は Nd の 30% を Ce で置換した試料である。Fig. 1 から、Ce 置換によって Curie 温度が低下していることがわかる。Ce の置換量によって Curie 温度の制御が可能であることが示唆される。一方、Zr の添加により保磁力の増加と Curie 温度の低下傾向が得られた。当日は、測定結果の詳細及び Zr 添加の希土類量依存性について報告する。

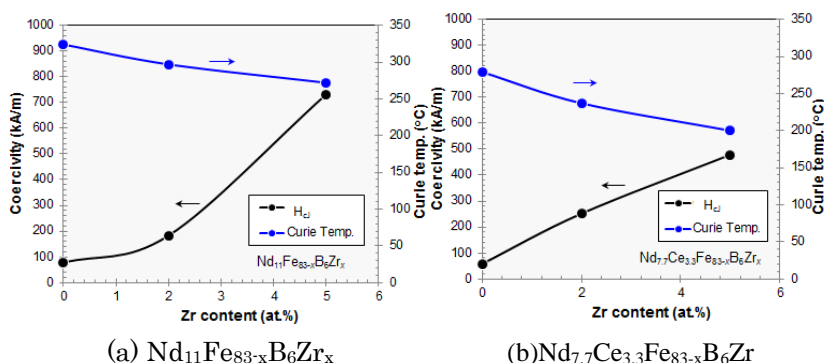


Fig.1 Relationship between coercivity and Curie temperature with respect to the amount of Zr added.

参考文献

- 1) 幸村、Nd-Fe-B 系ボンド磁石の粉体圧縮成形と高効率着磁技術、SOKEIZAI, Vol. 52, No. 8, pp. 1-5, 2011.

粒界改質した Nd-Fe-B 系焼結磁石の重希土類成分と磁気特性

町田憲一、難波雅弘、兪 小紅、西尾博明、遠藤政治
(大阪大学)

Heavy Rare Earth Elements and Magnetic Properties of Grainboundary Modified Nd-Fe-B Sintered
Magnets

Ken-ichi Machida, Masahiro Namba, Xiaohong Yu, Hiroaki Nishio, Masaji Endo
(Osaka Univ.)

1. 緒言

Nd-Fe-B 系焼結磁石では、Nd₂Fe₁₄B 主相粒子を取り囲む Nd リッチ粒界相に選択的に高保磁力成分である重希土類元素 (Dy や Tb) を導入すること (粒界改質法) で、高い磁化と保磁力とを兼ね備えた磁石とすることが可能となる[1]。この場合、Dy や Tb をいかに粒界部に均一に導入するかが重要であり、この良否により磁気特性、特に減磁曲線において磁化が急激に低下する部位の曲率 (角型性) に顕著な違いが生じる。特に、導入した Dy や Tb の拡散深さ方向に対する濃度の均一性が保磁力の増加割合の大小と密接に関連すると考えられる。そこで、本研究では DyAl 系または Tb-Al 系合金を用いて Nd-Fe-B 系焼結磁石に対して粒界改質処理を施し、磁化、保磁力、角型性などの研磨深さに対する数値の揺らぎについて検討したので報告する。

2. 実験

改質に用いた磁石は信越化学工業(株)製の N52 で、角柱状 (3×3×2.8 mm) または円柱状 (10 mmφ×3.5 mmL) の磁石片に切断し有機溶媒で脱脂後、既報[1]に従い改質処理を施した。改質材である Dy-Al 系または Tb-Al 系と Nd を含む Dy-Nd-Al 系または Tb-Nd-Al 系合金は、所定量のそれぞれの単体金属 (純度: 99~99.99%) をアーク溶解することで作製し、精製 Ar 雰囲気中、950°C で 4 時間加熱後、引き続き 550°C から 600°C で 2 時間アニール処理した。得られた角柱状磁石ではそれぞれの辺に沿って等方的に、また円柱状磁石では高さ方向 L に沿って垂直に各底面を研磨し、これらの磁気特性は超電導式 VSM 装置を用いて室温で測定した。

3. 結果と考察

Nd-Fe-B 系焼結磁石に対して、Tb₃Al₂ 合金粉末を改質材として処理した試料 (この場合は L=7 mm の円柱状磁石で、単独の 1 個で測定) 磁気ループ曲線と同微分曲線を、未処理磁石のそれらと併せて図 1 に示す。図から、Tb-Al 系合金の改質により保磁力が効果的に増大する反面、未処理磁石に比べて角型性が幾分低下していることがわかる。これは改質処理により内部に導入された Tb 元素の分布に偏りが起こり、深さ方向に対して保磁力のバラツキが生じたものと推察される。

次に、L=3.5 mm の円柱状磁石 2 個に対して同様に改質処理を行い、上下のそれぞれの底面を同程度研磨した試料の磁気特性を表 1 に示す。ここで、L の大きさは研磨した円柱状磁石 2 個の L 値の合計であり、未研磨の L=7 mm からの高さの差が研磨した深さに対応する。表より、研磨することで磁化と最大エネルギー積は幾分上昇したが、保磁力はほぼ同程度であった。また角型性も研磨深さと共に幾分低下した。同様の結果は Dy-Al 系合金等を改質材として使用した場合でも見られた。

参考文献

- 町田、李、金属、78 (2008) 760 など
- 町田、脇、難波、兪、西尾、遠藤、日本金属学会 2017 春期大会、講演番号 S1.16

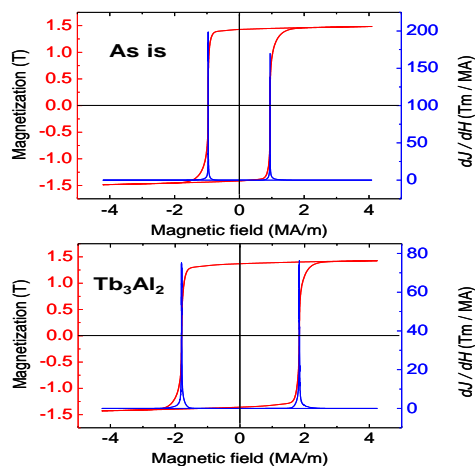


図 1. 改質前および Tb-Al 系合金で改質した円柱状磁石の磁気

表 1. Tb-Al 系合金で改質した円柱磁石の長さ方向 L (研磨深

| Sample | Br (T) | H _J (MA/m) | BHmax | H _k /H _J |
|-------------|--------|-----------------------|-------|--------------------------------|
| As-is | 1.46 | 0.969 | 410 | 95 |
| Tb3Al2_L7.0 | 1.32 | 1.900 | 339 | 89 |
| Tb3Al2_L6.6 | 1.32 | 1.890 | 341 | 88 |
| Tb3Al2_L6.2 | 1.34 | 1.890 | 347 | 87 |
| Tb3Al2_L5.8 | 1.35 | 1.896 | 347 | 85 |

Nd-Fe-B 磁石の微細構造が高温時の保磁力に及ぼす影響

原田俊貴*, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊 (長崎大学)

Influence of microstructure of Nd-Fe-B magnet on coercivity at high temperatures

T. Harada, T. Yanai, M. Nakano and H. Fukunaga (Nagasaki University)

はじめに

Nd-Fe-B 磁石は、最高の最大エネルギー積をもつ永久磁石であるが、高温での保磁力劣化が激しく、温度上昇が見込まれる用途での使用が困難である。この磁石の保磁力は、磁石の微細構造に依存することが知られており、高温時の微細構造の影響を解明することが高温での保磁力改善の手がかりとなる。Sepehri-Amin らは、結晶粒径が及ぼす影響について、反磁界の大きさに注目して計算機シミュレーションを行っているが¹⁾、本研究では、粒界三重点の大きさに加えて、交換スティフネス定数、結晶表面の磁気異方性定数が高温時の保磁力に及ぼす影響を、計算機を用いて解析を行った。

解析方法

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を母相とし、その外側に非磁性粒界相を配置したモデル磁石を仮定した (Fig.1)。また、結晶表面の異方性定数の影響を検討する際には母相と比べて磁気異方性定数のみ低下した磁気劣化層 (厚さ 1.5 nm) を母相表面に配置した。モデルの一边 L (48 or 96 nm) をそれぞれ 32 ~ 64 等分し、 $32^3 \sim 64^3$ 個の立方体要素に分割することで結晶内部の非一様な反転を模擬した²⁾。境界条件として周期境界条件を用いて無限に大きな磁石を仮定した。使用したパラメータを Table1 に示す。

Table1 Simulation parameters.

| | Nd ₂ Fe ₁₄ B phase | | | nonmagnetic phase |
|----------------------------|------------------------------------------|-------|-------|-------------------|
| | 300 K | 400 K | 473 K | |
| K_u [MJ/m ³] | 4.50 | 3.01 | 1.62 | 0 |
| J_s [T] | 1.61 | 1.41 | 1.22 | 0 |
| A_c [pJ/m] | 8.70 | 6.66 | 4.97 | 0 |
| K_d [MJ/m ³] | 0 ~ K_u | | | — |

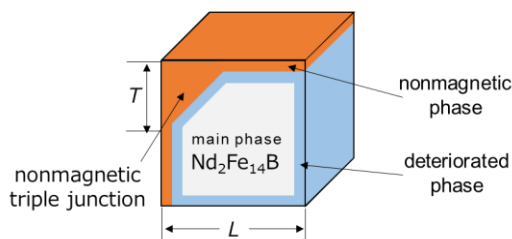
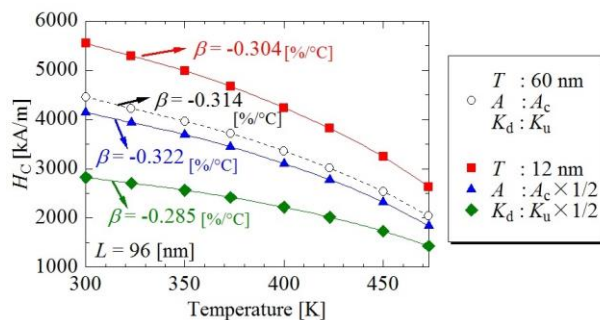


Fig.1 Simulation model.

解析結果

Fig.2 に保磁力 H_c の温度依存性を示す。図には粒界三重点の大きさ T を 60 nm、交換スティフネス定数 A を Table1 に示す値 (A_c)、磁気劣化層の異方性定数 K_d を主相の異方性定数 K_u (磁気劣化層なし) とした計算結果に加えて、それらのパラメータのうちの T , A , K_d のみ変化させた場合の H_c を示している。また、図中には 300 ~ 473 K での H_c の温度係数 β も示している。図に示されるように、 T の増加、 A の減少、 K_d の減少によってそれぞれ保磁力は減少する。 T の影響は反磁界によるもの²⁾、 K_d の影響は異方性磁界によるもの³⁾ということは既に報告されているが、交換結合の強度も保磁力に影響を及ぼす。これは、交換長の減少によるものと考えられる²⁾。

K_d が減少すると β が改善される。このとき、磁壁が結晶表面でピン止めされることが確認された。この結果は保磁力の発現機構をピンニング型にすることで保磁力の温度依存性を改善できる可能性を示唆している。

Fig.2 Temperature dependence of coercivity H_c . β is the temperature coefficient of H_c between 300 to 473 K.

参考文献

- 1) H. Sepehri-Amin *et al.*, *Scripta Materialia*, **89** (2014) pp.29-32.
- 2) H. Fukunaga *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **117** (2015) #17A729.
- 3) H. Fukunaga *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) pp.1711-1716.