

宝野 和博

(独)物質・材料研究機構 磁性材料ユニット
フェロー

ネオジム磁石の高保磁力化

§ 1. 研究実施体制

(1) 「宝野」グループ

- ① 研究代表者:宝野 和博 ((独)物質・材料研究機構 磁性材料ユニット、フェロー)
- ② 研究項目:微細構造解析及びモデル実験による保磁力発現機構の解明
 - ・ 微細構造と保磁力
 - ・ 焼結磁石から取り出したモデル磁石の磁化挙動と磁区観察
 - ・ マイクロマグネティクス計算による磁化反転シミュレーション

(2) 「佐久間」グループ

- ① 主たる共同研究者:佐久間 昭正 (東北大学大学院工学研究科、教授)
- ② 研究項目:電子状態の第一原理計算による界面磁性の研究
 - ・ 第一原理による粒界相の電子状態計算

(3) 「嶋」グループ

- ① 主たる共同研究者:嶋 敏之 (東北学院大学工学部、教授・工学総合研究所 ナノ材料工学研究部門長)
- ② 研究項目:薄膜による保磁力メカニズム解明とナノコンポジットのモデル実験

(4) 「村上」グループ

- ① 主たる共同研究者:村上 恭和 (東北大学多元物質科学研究所、准教授)
- ② 研究項目:粒界相に対する磁束評価技術の構築と焼結磁石を用いた実測

§ 2. 研究実施の概要

1. さまざまな Nd-Fe-B 系磁石の微細構造解析

走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、及び、3次元アトムプローブ (3DAP) を相補的に用いて、その元素分布、結晶構造・方位を、ミクロ・ナノ・原子レベルのマルチスケールで解析し、結晶粒径、粒界組成、結晶配向と保磁力の因果関係について調べてきた。H25 年度は強磁性材料観察用球面収差補正走査透過型顕微鏡の環境整備を終了し永久磁石の界面の原子レベル構造・組成解析を始めた。詳細な STEM-HAADF 解析、原子レベル EDS マッピングにより、Nd-Fe-B 焼結磁石の特性に大きな影響を与える炭素の影響に関する重要な知見が得られた。また、3DAP を併用しながら微細粒焼結磁石ならびに熱間加工磁石について、原子レベルでの局所構造・組成解析を行い、結晶粒界の Nd 組成と保磁力に強い相関があることを明らかにした。この結果に基づき、Nd-Fe-B 磁石で高保磁力を得るためには、Nd₂Fe₁₄B 結晶粒界に非磁性相を形成させ、粒子間の交換結合を分断することが重要であるという結論に至った。これに基づき、超微結晶磁石に低融点の Nd-Cu 合金を浸透させ結晶粒界を改質する方法を提案、それを磁石メーカーから提供された熱間加工磁石に適用し、保磁力の大きな増大が得られることを確認した。ただし、非磁性相の増大により磁化が減少するが、この際、体積膨張が結晶磁化容易軸方向に異方的に起こることを見出し、これを拘束するという方法で、Dy を使わずに、4%Dy 含有焼結磁石と同等以上の磁石特性を得ることに成功した。

H26 年度は引き続き、Nd-Fe-B 系焼結磁石、HDDR 磁石、熱間加工磁石の微細構造について SEM、TEM、3DAP による解析を行うとともに、ここで明らかにした微細組織の情報を、第 1 原理による電子状態計算、マイクロマグネティクスによる磁化過程の計算にフィードバックして、組織と保磁力の因果関係を解明する。特に、熱間加工磁石に膨張拘束下で低融点の Nd-Cu 合金を浸透させることにより、4%Dy 焼結磁石相当以上の磁石特性を達成することができたので、本年度はこの手法をさらに改良し、最終目標である 25 kOe 以上の保磁力の実現と、残留磁化の最適化を目指す。

2. モデル実験

高い保磁力を得るための理想構造を実験的に確立するための薄膜モデル実験として、単磁区粒子径焼結磁石を模した多結晶配向膜を超高真空スパッタ装置により作製し、それらの粒間結合を希土類元素および非磁性元素等の添加元素を拡散させることにより、粒間結合による保磁力変化の実験を行う。また、高保磁力化した Nd₂Fe₁₄B 薄膜に高い磁化を持つ FeCo 相を交換結合させた Nd₂Fe₁₄B/FeCo ナノコンポジット磁石の原理検証に拡張する。

3. マイクロマグネティクス計算

上記において実験的に決定された結晶配向、結晶粒、粒界組成などをマイクロマグネティクス計算のパラメータとして、磁化反転挙動の計算機実験をおこない、微細構造の保磁力に及ぼす影響について検討する。特に反転粒子からの隣接する漏洩磁界が粒子形状によりどのように変化するかをシミュレートし、高保磁力を得るためにどのような微細構造が最適かを決定する。また、Nd₂Fe₁₄B/FeCo ナノコンポジット磁石で、保磁力を維持するためにハード/ソフト

相間の交換結合を制御したさまざまな微細組織をモデルとして構築し、その磁化過程のマイクロマグネティクスでシミュレートし、高い保磁力、高い $(BH)_{\max}$ を実現できるナノコンポジット構造を検討する。

H25年度には有限要素法をベースとしたマイクロマグネティクス計算を行い、結晶粒径の依存性や、結晶粒界相の磁気特性の影響について計算を行った。実験結果との比較から、保磁力向上には、粒界相による磁壁ピンニング効果が大きく影響していることが明らかになってきた。また結晶粒微細化により保磁力が向上する理由として、粒子が磁化反転したときに隣接粒子に及ぼす漏洩磁界が減少することが原因であることを明確に示した。一方で、計算で得られる磁区構造が、メッシュサイズに大きく影響を受けることも明らかになったので、H26年度は、メッシュサイズを磁壁幅と同様に微細化してより現実的な組織を計算するために、マルチCPUを使った大規模計算を実施していく。

さらに、第一原理計算から得られたNd-Fe-B結晶粒界近傍の磁気定数を、原子スケールのマイクロマグネティクス計算のパラメータとして用いることにより、粒界近傍における各磁性原子の磁気モーメントの挙動についても、引き続き検討を行う。上記の微細構造を反映したミクロンスケールとの両面からのシミュレーション技術により、Nd-Fe-B磁石の保磁力がどのような因子によって支配されているか明らかにする。

4. 電子状態の第一原理計算による界面磁性の研究

(1) 研究のねらい

実験的に決定されたNd-Fe-B磁石の粒界相の磁気特性を、バルク状態と粒界状態について第一原理計算に基づく電子状態から評価し、Nd-Fe-B結晶粒の粒界近傍の磁気特性(主に磁気異方性)に与える影響を調べる。

(2) 研究進捗状況、研究成果

第一原理によるNd-Fe-B結晶粒表面の結晶場の計算:

これまで我々のグループは、Nd-Fe-Bの結晶場パラメータ A_{20} (\propto 異方性定数 K_u)の第一原理計算から、Nd-Fe-Bの(001)表面に露出したNd原子の異方性定数 K_u は負になることを見出し、さらにマイクロマグネティクスシミュレーションからこの表面一原子層の負の K_u が結晶粒の保磁力を半減させるだけの効果を持つことを示してきた。そこで昨年度は、真空表面以外にNd-Fe-B結晶粒の $K_u \propto A_{20}$ を負にする因子がどのようなものかを第一原理による電子状態計算から調べた。今年度は、結晶粒表面にいるNdイオンの A_{20} が粒界層の原子との相対位置によってどのような影響を受けるかについて検討を行った。ここでは粒界層内の原子として酸素と銅を取り上げて、それぞれNdの結晶場に与える影響を電子状態の第一原理計算から評価した。

これまで我々が示したように、Nd原子が(001)真空表面に露出している場合、 A_{20} は負の値を示すが、付着原子(酸素、銅)がNd原子の直上にいる場合、 A_{20} は正の値になる傾向があることが示された。この効果は付着原子がNdに近い方が強く、Ndから3Å以内であれば正になることがわかった。しかし、付着原子がNdからみてc軸方向からずれていくに従って A_{20} は再び負側へ転じていく。即ち、酸素原子がNd原子の直上からはずれて、同じc面内に傾くにつれて A_{20} は負側へ変化していく。これら一連の変化は、Ndの価電子である5d電子

雲が酸素の p 軌道との混成により酸素原子の方に伸び、その結果として内殻の 4f 電子が(静電エネルギーを下げるために) 5d 電子雲を避けるように分布することで理解できる。

(110)面における原子付着の影響も評価した結果、表面の面方位に関わらず酸素や銅原子が Nd 原子からみてc軸方向にある場合は $A_{20} > 0$ 、そこから垂直方向に傾くにつれて A_{20} は負側に移行していくことがわかった。幾何学的(or エネルギー的)には、付着原子が Nd からみて面にノーマル方向にいるのが自然であることを考えると、結晶粒表面が(110)面など ab 面の方が付着原子の影響によって A_{20} が負になりやすいという描像が得られた。

本研究では、電子系のエネルギー計算から付着原子の安定位置の評価も行ったが、実際の結晶粒と粒界相の間には歪みやストレスにより強制的な原子配列の乱れが生じていると考えられる。この意味で、Nd と粒界相内原子との様々な結合パターンに対して結晶場パラメータがどのように変化するかを予め把握しておくことは、将来の現実系におけるシミュレーションの意義を高める上で重要なことと考える。

5. 電子線ホログラフィによる焼結磁石粒界相の磁束密度解析

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒を隔てる「粒界相」は、焼結磁石の高保磁力化に関わる重要な研究対象である。これまで粒界相は非磁性で、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒の磁氣的結合を効果的に分断できるものと考えられていた。これに対して、宝野・嶋らのモデル試料を活用した最近の研究により、粒界相は強磁性であるという、従来の認識とは異なる見解が提唱された。この新見解を実証するために、本年度参画した村上グループの電子線ホログラフィ技術を利用して、焼結磁石に含まれる粒界相から直接磁束密度を測定する実験が行われた。3nm 幅の薄い粒界相に対して磁束密度を高精度で決定するために、プローブとする電子線の位相検出精度を 0.08rad にまで高めて、金属材料の解析としては世界最高水準の実験基盤を構築した。同技術を用いた解析により、焼結磁石における粒界相の磁束密度を約 1.0 T と決定し、粒界相が強磁性であるという宝野・嶋らの見解を確証的なものとした。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国際)

1. J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, T. Schrefl, and K. Hono, Effect of Nd content on the microstructure and coercivity of hot-deformed Nd-Fe-B permanent magnets, *Acta Mater.* 61, pp.5387 – 5399, 2013.

(DOI: 10.1016/j.actamat.2012.12.018)

2. H. Sepehri-Amin, J. Liu, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori and K. Hono, Enhancement of coercivity of hot-deformed Nd-Fe-B anisotropy magnet by low temperature grain boundary diffusion of $\text{Nd}_{60}\text{Dy}_{20}\text{Cu}_{20}$ eutectic alloy, *Scripta Mater.* 69, pp.647 – 650, 2013.

(DOI: 10.1016/j.scriptamat.2013.07.011).

3. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, S. Nagashima, M. Yano, T. Shoji, A. Kato, T. Schrefl, K. Hono, High-coercivity ultrafine-grained anisotropic Nd-Fe-B magnets processed by hot deformation and the Nd-Cu grain boundary diffusion process, *Acta Mater.* 61, pp.6622 – 6634, 2013. (DOI: 10.1016/j.actamat.2013.07.049)

4. T. Akiya, J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, K. Hono, High-coercivity hot-deformed Nd-Fe-B permanent magnets processed by Nd-Cu eutectic diffusion under expansion constraint, *Scripta Mater.* 81, pp.48-51, 2014. (DOI: 10.1016/j.scriptamat.2014.03.002)

5. T. Suzuki, Y. Toga and A. Sakuma, “Effects of deformation on the crystal field parameter of the Nd ions in Nd₂Fe₁₄B”, *J.Appl.Phys.*, vol.115, pp.17A703-1-17A703-3, 2013. (DOI:10.1063/1.4860937)

6. Yasukazu Murakami, Toshiaki. Tanigaki, Taisuke Sasaki, Yumu Takeno, Hyun Soon Park, Tsuyoshi Matsuda, Tadakatsu Ohkubo, Kazuhiro Hono and Daisuke Shindo, “Magnetism of Ultrathin Intergranular Boundary Regions in Nd-Fe-B Permanent Magnets”, *Acta Mater.* (in press) (DOI: 10.1016/j.actamat.2014.03.013).

(3-2) 知財出願

①平成 25 年度特許出願件数 (国内 1 件)

②CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)