

宝野 和博

(独)物質・材料研究機構
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・応用物理学専攻、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

(5)「Schrefl」グループ

- ① 主たる共同研究者: Thomas Schrefl (Danube University Krems、教授)
- ② 研究項目: マイクロマグネティック計算による磁気特性の理論的検討
 - ・マイクロマグネティック計算の大規模化

§ 2. 研究実施の概要

1. ネオジム磁石の微細構造解析と保磁力向上

これまで、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、ネオジム焼結磁石ならびに熱間加工磁石の微細構造と結晶粒界における元素分布をマイクロ・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。H24-25 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 (STEM) が稼働したので、STEM ならびに 3DAP を併用しながら微細粒焼結磁石、熱間圧延磁石、共晶合金拡散熱間加工磁石について原子レベルでの構造解析、元素分布、状態分析の解析を行い、粒界相中の Nd 組成と保磁力に強い相関があることを明らかにした。また H25 年度にはこれらの微細構造解析の知見に基づき、熱間加工磁石に膨張拘束のもと Nd-Cu 共晶合金を拡散させる手法を開発し、磁化の減少を最小限に抑えて Dy4% 含有焼結磁石と同等の保磁力、高温特性を持つ Dy フリーネオジム磁石の開発に成功した。しかし、この方法では保磁力が上限 2.2 T 程度であり、目標としている 2.5 T には届かない。H26 年度は昨年度得られた 2.2 T の保磁力を 2.5 T にまで向上させるために、熱間加工磁石及び共晶合金拡散磁石の組織解析を進め、高保磁力化の検討を行った^{1,2)}。熱間加工磁石では Nd₂Fe₁₄B ハード相の粒子が扁平になるために反磁界の影響を受けて、向上できる保磁力に限界があると考えられる。そこで、保磁力と微細構造の関係、特に粒子形状がどのように保磁力に影響を与えるかを検討した。

また、H26 年度に NIMS で合成した新規磁石化合物 NdFe₁₂N_x 化合物の固有物性値を測定したところ、これまで最強の Nd₂Fe₁₄B を凌ぐ磁気特性、つまり、室温でより高い異方性磁界 (約 8T)、より高い飽和磁化 (5% の誤差で 1.66T) を持つことを発見した³⁾。

参考文献

- 1) J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, T. Schrefl, K. Hono, *Acta Mater.*, **82**, 336-343 (2015)
- 2) J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, and K. Hono, *J. Appl. Phys.*, **115**, 17A744 (2014)
- 3) Y. Hirayama, Y.K. Takahashi, S. Hirose, K. Hono, *Scripta Mater.*, **95**, 70-72 (2015).

2. モデル実験

(1) 薄膜モデル磁石

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い、Dy フリーの Nd-Fe-B 系バルク磁石では得られない 3 T という高い保磁力が発現するときの微細構造因子を検討した。

(2) バイクリスタルモデル磁石

これまで、FIB 法により切り出したマイクロバイクリスタルの磁化測定を行い、2 結晶の磁気結合

を評価するモデル実験を試みてきたが、試料表面のダメージ相の形成により試料が軟磁性化してしまうことが明らかになったので、表面処理と熱処理によってバイクリスタルの保磁力を回復させるプロセスを検討してきた。しかしながら、これまでのところ、十分な効果が得られていない。そこで、H26年度は焼結磁石から一個の完全な結晶粒を含む試料を微細加工により切り出し、完全にNdリッチ粒界相に囲まれた粒子と表面を持つ粒子の保磁力差を検出する実験、及び、孤立した粒子に対して表面処理前後の磁気測定と組織解析から、結晶粒界相及び結晶粒表面層の保磁力に対する影響を検討した。

3. マイクロマグネティクス計算

(1) 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

これまで、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い、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。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、より現実的な組織を計算するために、マルチCPUを使った大規模並列計算を実施し、より結晶粒の大きい多結晶試料、つまり現実の磁石の微細構造に近い磁石のシミュレーション技術の高度化を推進した。

(2) Nd-Fe-B 磁石のマイクロマグネティック計算の大規模化

高保磁力 Dy フリーNd-Fe-B 永久磁石の開発するためには、最適な微細組織の構築が必要がある。この最適な微細組織構築には、マルチスケール組織解析と大規模マイクロマグネティック計算の組み合わせが有効である。このマルチスケール組織解析は、NIMS で実施しており、マイクロマグネティック計算の大規模化については Danube University Krems で取り組んでいる。これまで、マイクロマグネティック計算は、磁気記録媒体を用いたハードディスクの設計、開発に使用され、マイクロマグネティック方程式を解き、磁化の時間発展を計算することになる。一方、永久磁石の場合は、考慮する磁化反転過程の時間スケールが長いために、系全体のエネルギーなど、静的な磁気特性が重要である。この静的なマイクロマグネティック方程式を解くには、グラフィックカードなどの搭載される数千の計算ユニットを用いた大規模並列計算などが有効であると考えられ、永久磁石のヒステリシス特性の高速計算が期待できる。よって、H26年度は、グラフィックカードを用いた大規模マイクロマグネティック計算ソフトウェアの改良を行った。

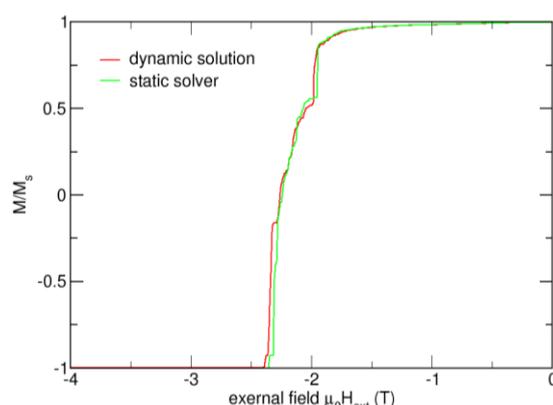


Fig. 2-1. 熱間加工磁石モデルから得られた減磁曲線

具体的には、

- ・事前に計算されたデータを使うことで磁場計算の高速化
- ・エラー制御による磁場計算の高速化
- ・計算された磁化分布の妥当性をチェックするための最適な閾値の選択
- ・不均一な有限要素法グリッドのための計算ステップサイズ選択の最適化

を実施した。Fig. 2-1は、板状粒 27 個からなるモデルを、動的及び静的なマイクロマグネティック計算を行い得られた減磁曲線で、いずれの結果も同様の挙動を示しているが、静的なマイクロマグネティック計算では、動的マイクロマグネティック計算よりも大幅な高速化(計算時間 1/10)に成功した。

4. 電子状態の第一原理計算による界面磁性の研究

Nd-Fe-B のバルクおよび結晶粒表面の結晶磁気異方性定数の温度依存性の計算：

Nd-Fe-B 磁石の保磁力に強く影響する結晶磁気異方性は、Nd イオンの 4f 電子に働く結晶電場と周りの Fe スピンとの交換相互作用によって支配されると考えられている。これまで我々のグループは、結晶電場が結晶磁気異方性定数 K_1 に与える影響を第一原理に基づく電子状態計算から調べてきた^{1, 2)}。一

方、結晶粒界近傍の Nd イオンは周りの Fe との配位数が少ないことから、交換磁場 H_{ex} が減少していると考えられるので、粒界近傍の K_1 は室温においてもバルクに比べて更に低下している可能性がある。従って、交換磁場 H_{ex} は K_1 の温度依存性、ひいては保磁力の温度変化に強く関わっていると考えられるべきである。このような観点から、今年度は、 K_1 が温度および交換磁場 H_{ex} によってどのように変化するかについて結晶場理論を用いて検討を行った³⁾。

Fig. 2-2 は、結晶場パラメータを $A_2^0 = 450 \text{ K/a}_0^2$ 、 $A_4^0 = -45 \text{ K/a}_0^4$ 、 $A_6^0 = -0.1 \text{ K/a}_0^6$ とし、 $H_{ex} = 364 \text{ K}$ として計算した K_1 、 K_2 の温度依存性であり、概ね測定値 (○印)⁴⁾ をよく再現していると判断される。次に、Fig. 2-3 は、温度 300K において H_{ex} を変化させたときの K_1 、 K_2 の変化を示したものである。Fig. 2-2 で用いた値 $H_{ex} = 364 \text{ K}$ 以下で、 K_1 、 K_2 が H_{ex} の低下とともに著しく減少していくのが理

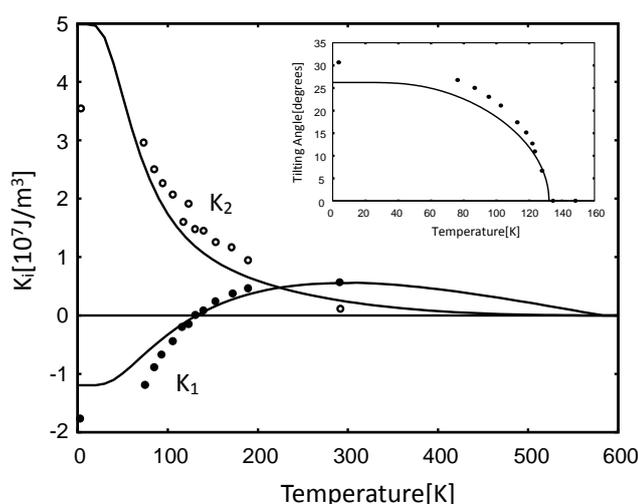


Fig.2-2 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の結晶磁気異方性定数 K_1 、 K_2 の温度依存性³⁾

$A_2^0 = 450 \text{ K/a}_0^2$ 、 $A_4^0 = -45 \text{ K/a}_0^4$ 、 $A_6^0 = -0.1 \text{ K/a}_0^6$ 、 $H_{ex} = 364 \text{ K}$ として計算した。○印は実験結果。挿入図は、 K_1 、 K_2 から評価した各温度における磁化の (c 軸からの) 角度であり、測定結果⁴⁾は○印で示した。

解される。本結果より、 K_1 、 K_2 は結晶場パラメータだけでなく、周りの Fe スピンとの交換磁場に強く依存することが示され、保磁力の温度特性に交換磁場の強さが強く関係していることが明らかとなった。

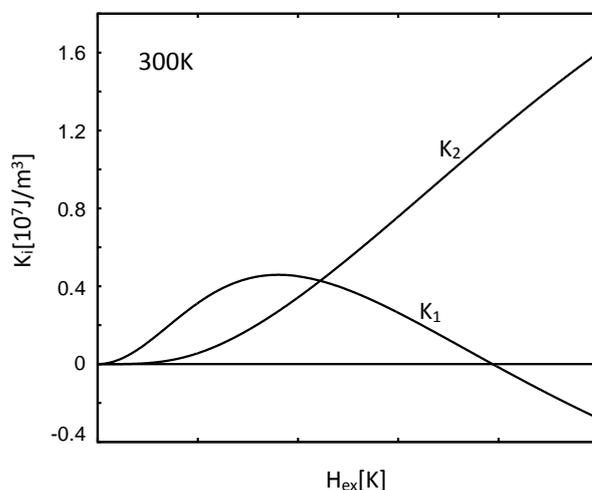


Fig. 2-3 温度 300K において H_{ex} を変化させたときの K_1 、 K_2 の変化³⁾

参考文献

- 1) T. Suzuki, Y. Toga, and A. Sakuma, J. Appl. Phys. **115**, 17A703 (2014).
 - 2) Y. Toga, T. Suzuki, and A. Sakuma, submitted.
 - 3) R. Sasaki, D. Miura, and A. Sakuma, Appl. Phys. Express, **8**, 043004 (2015).
 - 4) S. Hirosawa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, and M. Sagawa, J. Appl. Phys. **59**, 873 (1986).
5. 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
- 焼結磁石の保磁力に影響を及ぼす因子として、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相(主相)が被る格子歪の重要性が指摘されている。これまで計算を中心に研究が行われてきたが、複雑な組織を持つ焼結磁石の歪を実測することは難しく、実際の歪量・歪分布は明らかでない。本年度の村上グループの研究で、電子線ホログラフィを用いた歪計測技術の開発・応用を進めた。宝野グループとの連携により、 Nd_2O_3 析出物と接する主相の歪マップを取得し、界面近傍の歪量が 1% 以下であることを示した。また上記の実験と平行して、本 CREST 研究で NIMS に導入された収差補正電子顕微鏡を活用し、STEM 像におけるモアレ縞に注目した歪解析も行った。現在、各種析出物近傍の歪を系統的に評価している。