

# Nd-Fe-B 系磁石の二粒子粒界相が保磁力に及ぼす影響

## Influence of Intergranular Grain Boundary Phases on Coercivity in Nd-Fe-B-based Magnets

西内 武司\*  
Takeshi Nishiuchi

孝橋 照生\*\*  
Teruo Kohashi

北川 功\*\*  
Isao Kitagawa

菅原 昭\*\*  
Akira Sugawara

山本 浩之\*\*  
Hiroyuki Yamamoto

Dy などの重希土類に依存しない Nd-Fe-B 系焼結磁石の高保磁力化に向け、二粒子粒界相が保磁力に及ぼす影響について解析した。スピン偏極走査電子顕微鏡 (スピン SEM) 測定の結果から、一般的な Nd-Fe-B 系焼結磁石の二粒子粒界相は強磁性で磁化の大きさが 0.4 T 程度であることがわかった。マイクロマグネティクス計算の結果から、磁化反転の伝播に影響を及ぼす Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 結晶粒間の磁気結合は、二粒子粒界相の厚さと磁化の双方に強く依存すること、ならびに、粒界相の磁化が高くなると保磁力が低下することが示された。

To determine how to increase the coercivity of Nd-Fe-B-based sintered magnets without the use of heavy rare earths such as Dy, the influence of intergranular grain boundary (GB) phases on coercivity was studied. Spin-polarized scanning electron microscopy (spin SEM) revealed that GB phases in conventional Nd-Fe-B-based sintered magnets are ferromagnetic, and their magnetization is around 0.4 T. Micromagnetics simulations showed that magnetic interaction between adjacent Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B grains, which affects the propagation of magnetization reversal, strongly depends on both the thickness and magnetization of GB phases, and that coercivity decreases if the magnetization of GB phases increases.

● Key Word : Nd-Fe-B 系磁石, スピン偏極走査電子顕微鏡, マイクロマグネティクス計算

● Production Code : Nd-Fe-B magnet NEOMAX®

● R&D Stage : Research

## 1. 緒言

Nd-Fe-B 系焼結磁石<sup>1)</sup> (日立金属製品名: NEOMAX®) は、1982 年に発明されて以来、その高い磁気特性によりハードディスクドライブ (HDD: Hard Disk Drive) のボイスコイルモーター (VCM: Voice Coil Motor) や各種回転モーター、産業機械用のリニアモーター、空調機のコンプレッサモーター、電動パワーステアリング (EPS: Electric Power Steering) やハイブリッド自動車 (HEV: Hybrid Electric Vehicle) の駆動用モーターなど、その適用製品を拡大しながら生産量を増加させてきた。適用範囲拡大のため、Dy や Tb などの重希土類を添加した高保磁力 ( $H_c$ ) 材が開発されてきたが、これらの元素は、地殻存在比が小さく、かつ産出地が限定されているため、調達リスクが存在する。したがって、これらの使用量を低減しつつ高保磁力化できる技術開発が強く望まれている。その材料設計指針

を決定する上で、Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力支配要因を解明することは非常に重要である。

日立金属と株式会社日立製作所研究開発グループ (以下、日立製作所) は、Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力支配要因解明に向けたさまざまな研究を共同で進めてきた。特に、日立製作所は、磁気記録媒体などの磁気デバイスに関する研究を通じて確立した独自の計測技術やシミュレーション技術を保有しており、これらを磁石に応用することで、保磁力支配要因の解明が進展することが期待される。本稿では、2つの主相 (Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相) 結晶粒間に挟まれた薄い相 (二粒子粒界相) に着目した研究として、スピン偏極走査電子顕微鏡 (spin SEM: Spin-Polarized Scanning Electron Microscopy, 以下スピン SEM と呼ぶ) による二粒子粒界相の磁化の直接計測<sup>2)</sup>、ならびに、マイクロマグネティクス計算による、二粒子粒界相の厚さや磁性が磁化反転挙動に及ぼす影響の解析の2つについて述べる。

\* 日立金属株式会社 磁性材料カンパニー  
\*\* 株式会社日立製作所 研究開発グループ

\* Magnetic Materials Company, Hitachi Metals, Ltd.  
\*\* Research & Development Group, Hitachi, Ltd.

## 2. Nd-Fe-B 系磁石の保磁力発現機構に関する従来研究

古典的な解釈に基づく磁石の保磁力発現機構は、① Stoner-Wohlfarth の一斉回転モデルに代表される単磁区粒子型、② 核生成型、③ ピニング型の3種類に大別され、初磁化曲線の形状から、Nd-Fe-B 系焼結磁石は核生成型であると理解されてきた<sup>1)</sup>。核生成型の保磁力発現機構では、主相結晶粒の最外郭部のような、局所的に磁気異方性が低下している部分を起点として磁化反転の核が生成し、これが容易に材料内に伝播することによって磁化反転が進行するという描像で説明され、保磁力 ( $H_{CJ}$ ) は近似的に反転核が生成する逆磁界の大きさ ( $H_N$ ) で記述される。この考えに基づくと、主相の局所的な異方性磁界 ( $H_A$ ) の低下を抑制できれば、反転核の生成が抑制されて保磁力が向上すると解釈される。

Nd-Fe-B 系焼結磁石の典型的な微細組織 (断面の反射電子像) を図1に示す。主相である  $Nd_2Fe_{14}B$  相と「Nd リッチ相」あるいは「粒界相」と一括して呼ばれている複数種の相から構成されている。ここで、Nd リッチ相は、二粒子粒界と粒界三重点 (3つ以上の主相結晶粒に取り囲まれた領域) の2つに大別することができる。核生成型の保磁力機構に着目した Nd-Fe-B 系焼結磁石の研究として、粒界相が主相の最外郭部の磁気異方性に与える影響に関する議論が進められてきた。例えば、Fukagawa らは、機械加工によって最表面結晶粒の保磁力を失った Nd-Fe-B 系焼結磁石表面にスパッタリング法で金属 Nd や Nd 酸化物の膜を形成するモデル実験を行い、主相と接する Nd リッチ相の種類によって、主相最外郭部の約 1 nm の領域の結晶性が変わり、これが磁化反転に影響を与えることを指摘している<sup>3)</sup>。また、Vial らは、低加速電圧の走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた観察により、Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力向上のために一般的に適用される 500°C 近傍での熱処理 (しばしば「時効処理」と呼ばれる) で二粒子粒界相が形成されることを明瞭に示したが、このとき形成された二粒子粒界相が主相と平滑な界面を形成することが低温熱処理による高保磁力化に寄与しているという、従来の考えを踏襲した考察を行っている<sup>4)</sup>。

一方、Nd-Fe-B 系磁石は多結晶のバルク体であり、保磁力の支配要因を解明するためには、ある結晶粒で起こった磁化反転が、周囲の結晶粒にどのように伝播していくかを理解することが重要であると考えられる。このような観点で、Takezawa らは、Nd-Fe-B 系焼結磁石に対して、Kerr 効果顕微鏡を用いた磁界中その場磁区観察と画像解析を組み合わせた検討を行い、磁化反転が隣り合った複数の結晶粒に渡って起こるとともに、すでに反転した結晶粒の周囲の結晶粒が磁化反転しやすいこと、磁化反転の伝播が、磁石の容易磁化方向に平行な方向に起こりやすいことを示し、粒界相における磁壁のピンギングと関連付けて議論するとともに、静磁気的な相互作用 (磁気双極子相互作用) と交換相互作用の双方を考慮する必要性を示している<sup>5)</sup>。い

ずれの相互作用を議論するにせよ、このような磁化反転の伝播に対する二粒子粒界相の影響は大きいと考えられる。

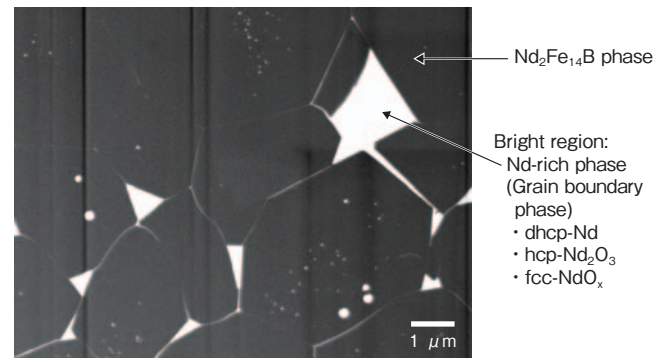


図1 Nd-Fe-B 系焼結磁石断面の反射電子像  
Fig. 1 Cross-sectional backscattered electron image of Nd-Fe-B-based sintered magnet

ここで、二粒子粒界相の組成に着目すると、Nd-Fe-B 三元系状態図の 665°C 近傍に存在する三元共晶反応 ( $Liq. \rightleftharpoons Nd_2Fe_{14}B + Nd_{1+x}Fe_4B_4 + Nd$ ) や粒界三重点の組成解析から、二粒子粒界相は Nd に富んだ常磁性相で、これにより、主相間の磁気的な結合が分断されていると長年考えられてきた。例えば、Fidler らは、Nd と低融点の液相合金を形成する Cu, Al, Ga などにより、主相 - 液相間の濡れ性が改善され、主相間の磁気的な結合を分断可能な二粒子粒界相が生成すると指摘している<sup>6)</sup>。また、Vial らの研究<sup>4)</sup>でも、低温熱処理にともなう二粒子粒界相の形成により、その両側にある主相が磁気的に分断されると解釈されている。二粒子粒界相は厚さが数 nm しかなく、組成に関する知見を得ることが長年困難であったが、Sepeshri-Amin らは、三次元アトムプローブを用いて二粒子粒界相の組成分析に成功した。得られた組成は Fe 濃度が 66% と高く、この組成のアモルファス薄膜が強磁性であることから、実際の磁石中の二粒子粒界相は強磁性で、主相粒子間の磁気的な分断が不十分であることを指摘している<sup>7)</sup>。

これら一連の研究経過を踏まえると、二粒子粒界相の厚さと磁性の2つの要因が磁化反転の伝播に与える影響を把握することが、Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力支配要因を明らかにする上で重要であると考えられる。

## 3. スピン SEM による二粒子粒界相の磁化測定<sup>2)</sup>

Sepeshri-Amin らの研究結果<sup>7)</sup>を踏まえると、結晶粒間の磁化反転の伝播などを議論するためには、二粒子粒界相の磁化を考慮する必要がある。彼らは、モデル薄膜から磁化の値を推定したが、実際の Nd-Fe-B 系焼結磁石中の二粒子粒界相の磁化を直接測定することができれば、隣り合った結晶粒間がどの程度磁気的に分断されているかについての知見が得られる。そこで、日立製作所で独自に開発した磁化測定用の電子顕微鏡であるスピン SEM を用いて、粒界相における磁性の直接計測の検討を行った。

### 3.1 スピン SEM の原理<sup>8, 9)</sup>

スピン SEM の測定原理を図 2 に示す。試料に電子線を照射すると二次電子が放出されることは一般的な SEM と同様である。このうちごく浅い領域 (約 1 nm) から放出される二次電子は材料内のスピン偏極 (いわゆる「スピンの向きの偏り具合」) の情報を保持しているが、スピン SEM はこれを「モット検出器」と呼ばれるスピン検出器で検出することにより、スピン偏極をベクトル情報として得ることができる。電子線をプローブとしているので、高い空間分解能を有する。その適用例として、水素化-不均化-脱水素-再結合 (HDDR: Hydrogenation Disproportionation Desorption Recombination) 法で得られた、サブミクロンサイズの結晶粒を有する Nd-Fe-B 系磁石の初磁化過程において、磁化 (着磁) の進行が粒界近傍で妨げられることが、スピン SEM を用いて明確に示された<sup>10)</sup>。

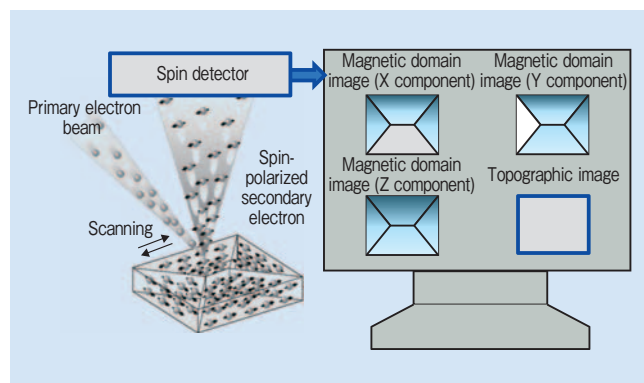


図 2 スピン SEM の原理図  
Fig.2 Schematic illustration of spin SEM principle

### 3.2 スピン SEM を用いた磁化評価手法の検討

スピン SEM は高分解能であるという特長を有するが、典型的な二粒子粒界相の厚さは 2 nm 程度とスピン SEM の空間分解能 (約 10 nm) よりもさらに小さく、かつ、粒界相の両側に存在する主相の磁化が高いため、磁石の断面観察から二粒子粒界相の磁化の情報を取り出すことは困難である。また、粒界相は粒内以上に酸化の影響を受けやすく、この部分のみを局所的に取り出して評価することも難しい。

日立金属は、過去に Nd-Fe-B 系焼結磁石の破断面には二粒子粒界相が露出している領域が多いことに着目し、マイクロオージェ電子分光法 ( $\mu$ -AES: Micro Auger Electron Spectroscopy) を用いた二粒子粒界相の元素分析を行っている<sup>11)</sup>。今回、この手法をスピン SEM に適用した二粒子粒界相の磁化の測定を試みた。

測定方法の模式図を図 3 に示す。まず、超高真空チャンバー内において Nd-Fe-B 磁石試料を機械的に破断する。大部分の領域は粒界部分で優先的に破断され、残った試料片の表面には二粒子粒界相が露出する。実際に、本研究に用いた試料の破断面において、粒界相に偏析することが知られている Cu を  $\mu$ -AES により確認した。スピン SEM では、ごく浅い領域 (約 1 nm) からのみのスピン偏極の情

報が検出されるため、2 nm 程度の厚さしかない二粒子粒界相でもスピン偏極度 (磁化) の情報を取得することができる。ここで、二次電子のスピン偏極度は試料表面の形状に依存しないため、表面モフォロジーの影響を受けることなく、破断面のような凹凸のある試料表面でも磁化の評価が可能である。

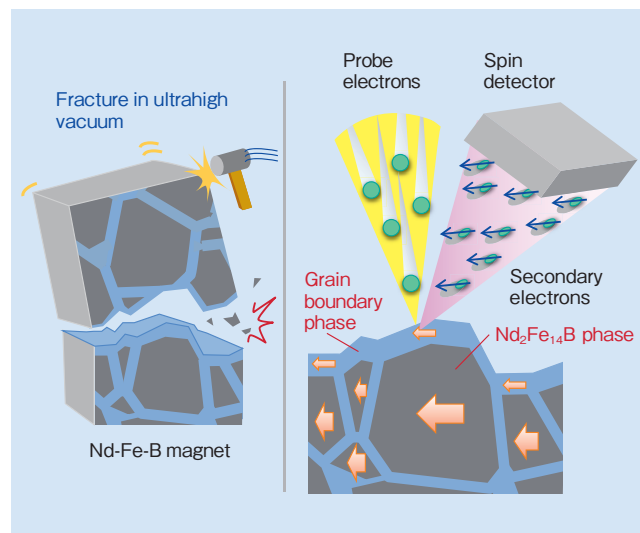


図 3 スピン SEM による二粒子粒界相の磁化測定方法  
Fig.3 Schematic illustration of experimental technique to measure magnetization at grain boundary phases using spin SEM

しかしながら、粒界相は薄く、また破断直後に表面に露出した粒界相の正確な厚さが把握できないため、スピン SEM の検出深さよりも薄い、すなわち、粒界相の下に存在する主相からのスピン偏極度の情報が測定初期から重畳している可能性がある。そこで、その影響を取り除くため、真空チャンバー内で破断した直後にスピン SEM 測定を行い、その後、表面をミリングすることにより少しずつ粒界相を除去して、その度ごとにスピン SEM 測定を行い、ミリング量と検出される二次電子のスピン偏極度の関係を調べた結果、試料の表面状態に対応して図 4 に示すような 2 種類のデータが得られた。露出している粒界相が十分厚い領域では、図 4 (b) (I) のようなデータが得られる。すなわち、ミリング初期は、図 4 (a) ①の状況に対応し、スピン偏極度は、粒界相のみからの寄与となって、ミリング時間に対して一定の値を取る。その後、図 4 (a) ②の状況になると、スピン偏極度は主相からの成分の増加に対応した変化を示す。さらにミリングを進め、図 4 (a) ③のように粒界相が完全に除去されると、スピン偏極度は主相からのみの寄与となり、高い値で一定となる。一方、破断で露出する粒界相の厚さが不十分な場合には、図 4 (b) (II) に示すように、ミリング初期から図 4 (a) ②の状況に対応した変化を示すことから、粒界相の磁化の解析には適さないと考えられる。よって、得られたデータのうち、図 4 (b) (I) のような変化を示すデータを解析の対象とした。

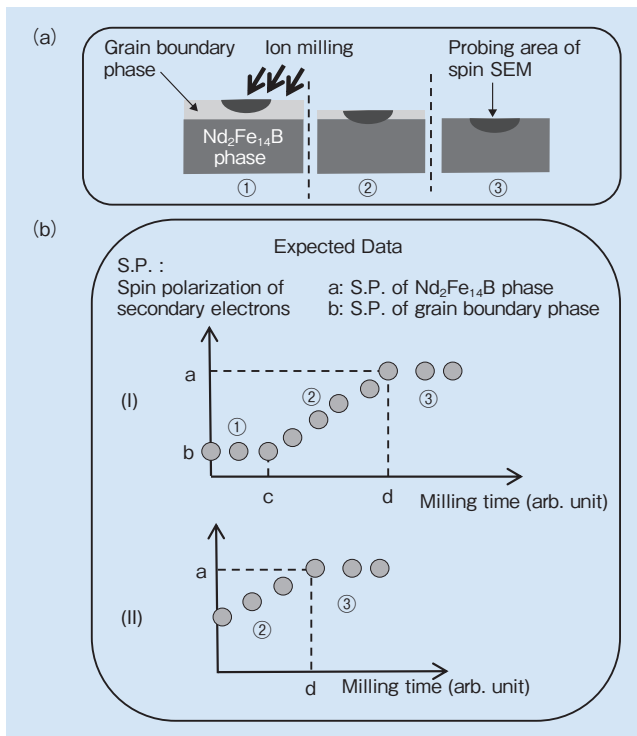


図4 (a) ミリング過程において想定される試料表面状態 ①破断直後(二粒子粒界相厚さ>スピンSEMの検出深さ) ②ミリング途中(二粒子粒界相厚さ $\leq$ スピンSEMの検出深さ) ③さらにミリングが進み、完全に二粒子粒界相が除去された状態 (b) 破断直後の粒界相厚さが (I) 十分な場合と、(II) 十分でなかった場合に期待されるミリング時間と検出される二次電子スピン偏極度の関係<sup>2)</sup>

Fig. 4 (a) Assumed sample condition during the ion milling process: ① Just after the magnet fractures (the grain boundary phase is thicker than the spin SEM probing depth), ② in the course of the ion milling proceeding (the grain boundary phase is thinner than or equal to the spin SEM probing depth), and ③ ion milling proceeding for long enough to eliminate the grain boundary phase completely. (b) The expected data (correlation diagram) of the obtained spin polarization and length of milling time is as in (I). However, if the initial grain boundary phase at the fractured surface is not thick enough, the condition described in ① is not assumed, and the data obtained should be as in (II)<sup>2)</sup>.

[Reproduced with permission from ref.2. Copyright 2014, AIP Publishing LLC.]

### 3.3 Nd-Fe-B 系焼結磁石の解析結果および考察

前節で説明した手法を、Dy フリー Nd-Fe-B 系焼結磁石 ( $B_r=1.42$  T,  $H_c=937$  kA/m) に適用した。 $10^{-8}$  Pa 以下の超高真空となっているスピン SEM のチャンバー内で磁石を破断し、その直後に破断面を撮影した磁区像を図 5 (a) に示す。白黒のコントラストは、磁石の容易磁化方向に沿ったスピン偏極度成分を示している。中央部付近の破線で囲った部分に白黒の強いコントラスト(スピン偏極度:大)が観察されるが、これは、主相粒内で破断した領域の磁区コントラストに対応している。

一方、観察領域の大部分は弱いコントラスト(スピン偏極度:小)となっている。この領域をアルゴンイオンミリングを用いて数 nm エッチングした後のスピン偏極像を図 5 (b) に示す。図 5 (a) と比較するとコントラストが強い領域が増加している。これらの結果から、図 5 (a) の大

部分に見られるコントラストの弱い部分はスピン偏極度の小さい(すなわち、主相よりも低磁化の)粒界相で被覆されており、これがミリングによって徐々に除去されることで、図 5 (b) に示すような、主相からのスピン偏極成分に対応したコントラストが観察されると考えられる。

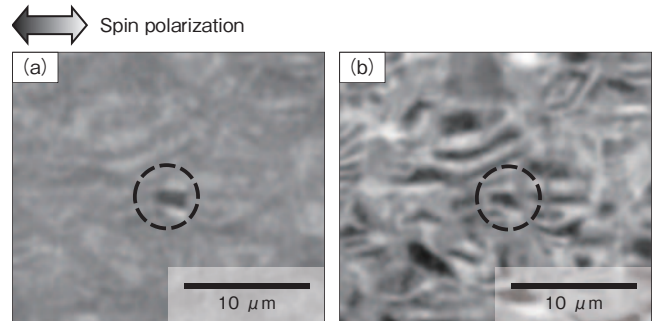


図5 Nd-Fe-B 系焼結磁石破断面のスピン SEM 像 (a) 破断直後 (b) 表面ミリング後<sup>2)</sup>

Fig. 5 Spin SEM images of the fractured surface of an Nd-Fe-B based sintered magnet (a) just after fractured (b) after ion milling of the fractured surface<sup>2)</sup>

[Reproduced with permission from ref.2. Copyright 2014, AIP Publishing LLC.]

Nd-Fe-B 系焼結磁石の試料を破断した後、ミリングを施しながら順次取得したスピン SEM 像を図 6 に示す。ミリング速度は約 0.1 nm/分である。なお、本検討ではミリングに用いたアルゴンイオンビームが試料の基準面より 45° の角度で入射されるため、凹凸を有する破断面のすべてが均一にエッチングされない点に留意する必要がある。図 6 (a) は一般的な二次電子像(形状像)であるが、結晶粒サイズはおおよそ数ミクロンで、この写真の視野には 10 個以上の結晶粒が含まれていることがわかる。図 6 (a) (b) において A および B で示した領域のミリング量とスピン偏極度の関係を図 7 に示す。ここでは、図 6 で示したミリング時間以外のデータも加えた。A, B 双方の領域とも、ミリング初期にスピン偏極度がほぼ一定になることから、粒界相が十分厚い領域であると解釈される。これらの領域から求めた粒界相のスピン偏極度は、主相の値に対して、A は  $34 \pm 3\%$ 、B は  $29 \pm 3\%$  となっていることがわかった。なお、スピン SEM 測定では主として 3d 電子のスピン偏極度を検出しており、本試料における 4f 電子の寄与は上記の値に入っていない。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の磁化に対する 3d 電子の寄与分を Y<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の飽和磁化 (1.41 T) から見積もり、今回の測定点で得られたスピン偏極度の結果を粒界相の磁化の値に変換すると、A は  $0.48 \pm 0.05$  T、B は  $0.41 \pm 0.05$  T となった。このことから、二粒子粒界相は強磁性で、かつ、主相間の磁気的な結合を議論する上で無視できない大きさであることが明らかになった。

なお、Nd-Fe-B 系焼結磁石中の二粒子粒界相が強磁性であることは、本研究とはほぼ同じ時期に軟 X 線磁気円二色性(軟 X 線 MCD: Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism)<sup>12)</sup> や電子線ホログラフィー<sup>13)</sup> でも確認されている。

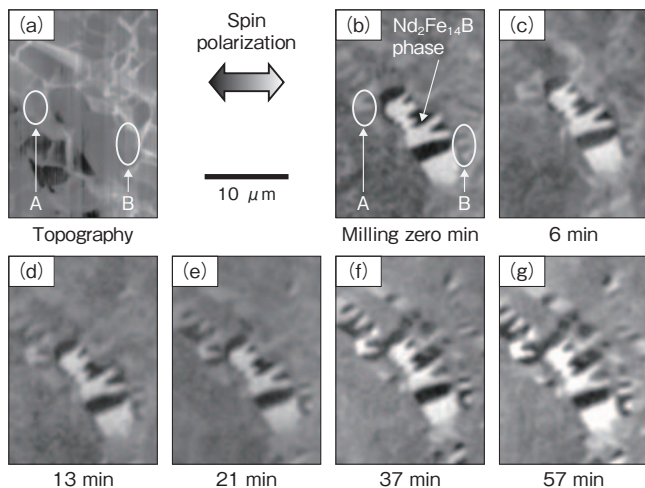


図6 Nd-Fe-B系焼結磁石破断面のスピンSEM像 (a)形状像 (b-g)各ミリング段階の磁区像<sup>2)</sup>

Fig.6 Spin SEM images of the fractured surface of an Nd-Fe-B-based sintered magnet (a) topography image and (b-g) after argon ion milling of the fractured surface at different times<sup>2)</sup>

[Reproduced with permission from ref.2. Copyright 2014, AIP Publishing LLC.]

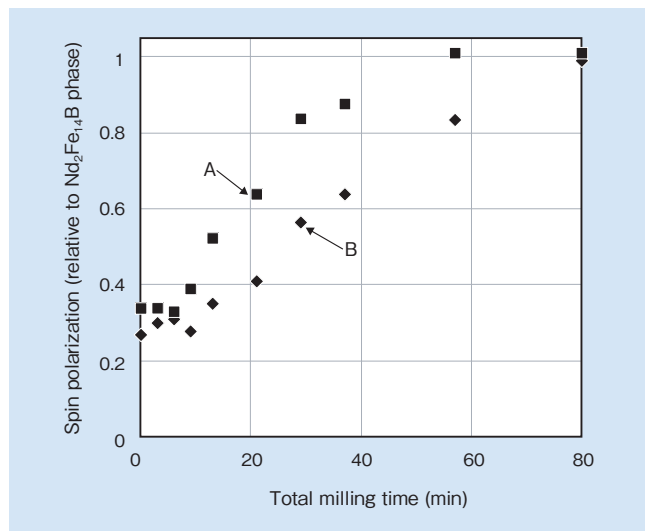


図7 図6で示したA, Bの領域における, ミリング時間と検出された二次電子のスピン偏極度の関係<sup>2)</sup>

Fig.7 Relationship between total milling time and detected spin polarizations in the areas marked A and B in the images in Fig.6<sup>2)</sup>

[Reproduced with permission from ref.2. Copyright 2014, AIP Publishing LLC.]

#### 4. マイクロマグネティックスシミュレーションによる磁化反転挙動解析<sup>15)</sup>

磁気双極子相互作用は電磁気学的な相互作用であり, 主相間の距離, すなわち, 粒界相の厚さや, 主相の磁化容易方向とどのような位置関係あるかに依存すると考えられる。さらに, 粒界相が強磁性であることは, 磁気双極子相互作用に加え, 交換相互作用の影響も考慮する必要があることを示している。これら粒界相の厚さや磁性が, 複数の結晶粒にわたる磁化反転の伝播に与える影響を現象論として把握することは, 保磁力を向上させる指針を見出す上で重要であるが, 実験的に粒界相の厚さや磁性のみを変えた

試料を作製して解析を行うことは容易ではない。一方, 計算機によるシミュレーションは, 材料中の特定のパラメータのみを変えて現象を解析することができ, 適切なモデルを設定することができれば, 本質的な理解をする上で極めて有効であると考えられる。

日立製作所では, これまで磁気記録媒体などの分野でLLG (Landau-Lifshitz-Gilbert) 方程式に基づくマイクロマグネティックス計算 (以下「LLG 計算」と呼ぶ) を適用し, 磁化反転機構を解析してきた実績がある。この技術を磁石材料に展開するためにはより大規模な計算を行う必要があるが, 同社では, 並列グラフィックスプロセッシングユニット (GPU: Graphic Processing Unit) などのハードウェアと, 有限要素法を利用した大規模LLG 計算技術<sup>14)</sup>などのソフトウェアの両面で基盤技術の強化を行い, 日立金属と連携してNd-Fe-B系焼結磁石の磁化反転挙動解析を進めている。以下に結果の一例を示す。

#### 4.1 二つの結晶粒で構成されるモデルを用いた磁気結合エネルギーの計算<sup>15)</sup>

はじめに, 粒界相の幅や磁化の大きさによって, 隣り合った結晶粒間の磁気結合の強弱がどう変化するかを調べるため, 図8に示すように, 2つのNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B結晶粒の間に粒界相が配置されたモデルを設定し, 結晶粒の磁化容易軸に対して垂直な面 (磁化の直列結合) と平行な面 (磁化の並列結合) のそれぞれについて, 粒界相を介して結晶粒間に働く磁気結合の強さ (磁気結合エネルギー) を計算した。このとき, 計算に用いた磁性パラメータとしては, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の飽和磁化 $J_s$ を1.6 T, 結晶磁気異方性エネルギー $K_u$ を4.5 MJ/m<sup>3</sup>, 交換ステイフネス係数 $A$ を12.6 pJ/mとした。一方, 二粒子粒界相は $J_s$ を0, 0.2, 0.4, 0.65 Tのいずれかに設定し,  $K_u$ はゼロ,  $A$ は $J_s$ の値に対応した形で0, 0.2, 0.8, 2.0 pJ/mと設定した。ここで, 磁気結合エネルギー $E_{int}$ は, 以下の式,

$$E_{int} = \left| E_d^{\text{反平行}} - E_d^{\text{平行}} \right| \quad (1)$$

$$E_d^{\text{反平行}} = -\frac{1}{2} \int_V M \cdot H_d dV \quad (2)$$

(2つの主相の磁化の向きが反平行 (逆向き) の場合)

$$E_d^{\text{平行}} = -\frac{1}{2} \int_V M \cdot H_d dV \quad (3)$$

(2つの主相の磁化の向きが平行 (同じ向き) の場合)

すなわち, 粒界相を挟んだ2つの結晶粒の磁化の向きが反平行のときと平行のときのエネルギーの差分で定義した。2つの結晶粒が完全に磁氣的に孤立している (2つの結晶粒間の磁氣的相互作用が全くない) 場合は, 2つの結晶粒の磁化の向きが平行でも反平行でもエネルギーは変わらない, すなわち,  $E_{int}=0$ である。そして,  $E_{int}$ が大き

なるほど、磁化の向きが平行になるほうがより安定になるが、これはひとつの結晶粒が磁化反転したときに、隣の結晶粒への磁化反転の伝播が容易に起こる(2つの結晶粒の磁化反転が連動して起こる)ことと関連している。

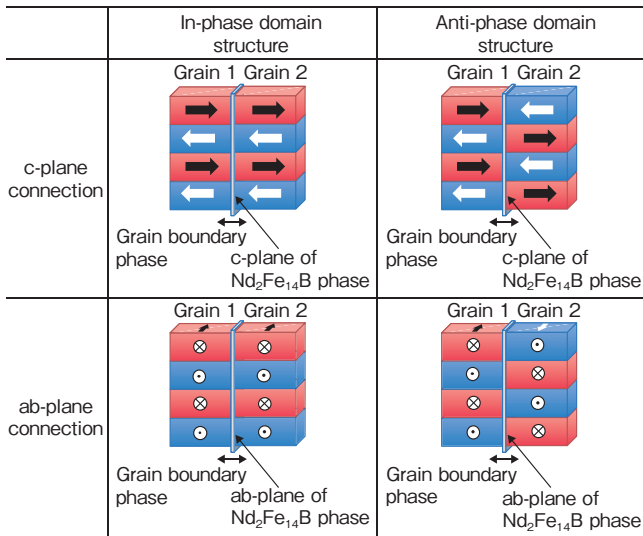


図8 磁気結合エネルギー計算に用いたモデル

Fig. 8 Schematic illustrations of models applied to calculations for magnetic interaction energies

粒界相の飽和磁化(以下、 $J_s^{GB}$ とする。)をゼロ(常磁性)とし、結晶粒の配置を先述した直列方向および並列方向として、粒界相の厚さ $D$ と磁気結合エネルギー $E_{int}$ の関係を計算した結果を図9に示す。粒界相が薄くなるほど $E_{int}$ が急激に増大することがわかる。また、 $D < 20$  nmの領域における直列方向と並列方向の $E_{int}$ を比較すると直列方向が高くなっているが、これは、直列結合のほうが、ひとつの結晶粒が反転したときに隣の結晶粒が受ける磁気双極子相互作用が大きくなることと対応しており、先述したTakezawaらの磁界中磁区観察の結果<sup>5)</sup>と関連付けることができる。一方、 $D \geq 20$  nmになると、直列方向と並列

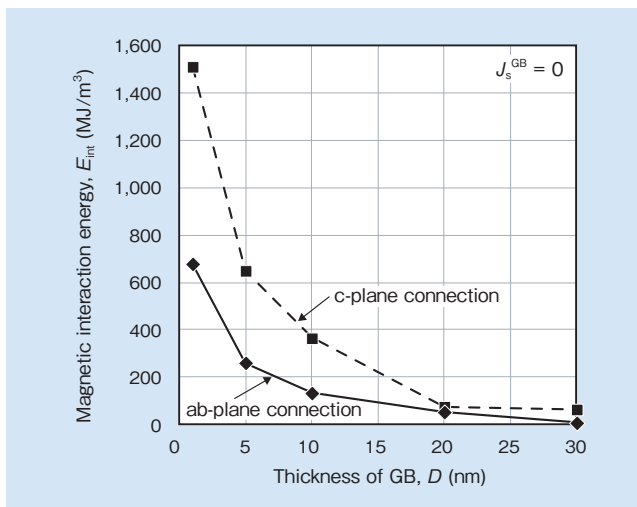


図9 二粒子粒界相を常磁性( $J_s^{GB}=0$ )としたときの二粒子粒界相の厚さ $D$ と粒子間の磁気結合エネルギー $E_{int}$ の関係<sup>15)</sup>

Fig. 9 Relationship between the thickness of intergranular grain boundary (GB) phase  $D$  and magnetic interaction energy  $E_{int}$  when the GB phases exhibit paramagnetism (i.e.,  $J_s^{GB} = 0$ )<sup>15)</sup>

方向のいずれにおいても $E_{int}$ がゼロに近い水準まで小さくなっており、2つの結晶粒が磁気的にはほぼ孤立することが分かる。

次に、粒界相の磁性の影響を調査するため、粒界相の厚さ $D$ が1, 5, 10 nmのそれぞれの場合に対して粒界相の磁化 $J_s^{GB}$ を0, 0.2, 0.4, 0.65 Tとして $E_{int}$ を計算した結果を図10に示す。 $J_s^{GB}$ がゼロから0.2 Tに増加しただけで磁気結合強度は大きく増加する。これは、 $J_s^{GB}=0$ における磁気結合エネルギーの主要因である磁気双極子相互作用に加えて、粒界相が強磁性になることで交換相互作用の影響が $E_{int}$ に重畳されることに起因すると推察できる。

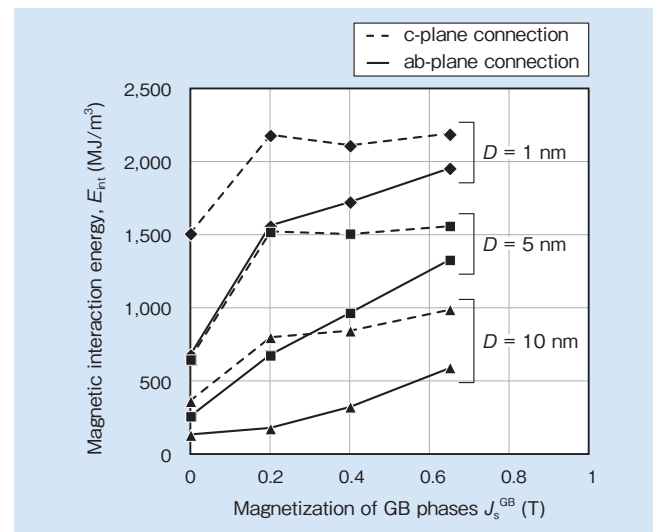


図10 異なる厚さ $D$ の二粒子粒界相に対する粒界相の磁化 $J_s^{GB}$ と粒子間の磁気結合エネルギー $E_{int}$ の関係<sup>15)</sup>

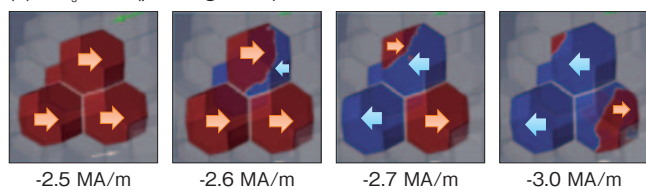
Fig. 10 Relationship between the magnetization of intergranular grain boundary (GB) phases  $J_s^{GB}$  and magnetic interaction energy  $E_{int}$  for the various thicknesses of GB phases  $D$ <sup>15)</sup>

## 4. 2 複数の結晶粒で構成される三次元モデルを用いた磁化反転挙動の解析<sup>15)</sup>

4.1項で示した結晶粒間の磁気結合強度の違いが、実際の磁化反転挙動に及ぼす影響を調査するため、複数の結晶粒で構成される三次元モデル(以下、多粒子モデル)を用意し、この中の4つの結晶粒について、粒界相の磁性が磁化反転の伝播に及ぼす影響を調査した。図11に計算モデルの模式図を示す。この図では、14面体で構成した主相結晶粒を二粒子粒界相を介して周期的に配置した多結晶バルク体のモデル組織から、4つの結晶粒のみを抽出して図示している。結晶粒径は300 nm、粒界相の厚さは3 nmとし、粒界相の磁化 $J_s^{GB}$ をAはゼロ、Bは0.65 Tとした。また、4つの結晶粒のいずれかから磁化反転が始まるように、これらの粒子を取り囲む結晶粒の磁気異方性を十分高くしている。図中の色は磁化の向きを示しており、赤が右向き、青が左向きの磁化を表す。この図に示すように、外部からの磁界強度が小さい場合(-2.5 MA/m)はすべての領域の磁化が右を向いているが、磁界強度を増大させると結晶粒内で部分的に磁化反転が生じ、青色の領域(左向きの磁化)が増加する。ここで、AとBのケースを比較

すると、粒界相が磁化を有する B では磁化反転が容易に進行することが確認できる。これらの磁化反転の様子を磁化曲線で表した結果を図 12 に示す。ここに、グラフの縦軸は抽出した結晶粒とそれらに挟まれた二粒子粒界相の全磁化を合計し、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の飽和磁化 (1.61 T) で規格化した値で、図 12 で示した右方向の磁化成分を正、左方向の磁化成分を負として求めている。B のケースでは A のケースに比べて、より小さな逆磁界で磁化反転が起こり、磁化がゼロになる磁界の大きさ、すなわち保磁力が小さいことが示された。

(a) A:  $J_s^{GB} = 0$  (paramagnetism)



(b) B:  $J_s^{GB} = 0.65$  T (ferromagnetism)

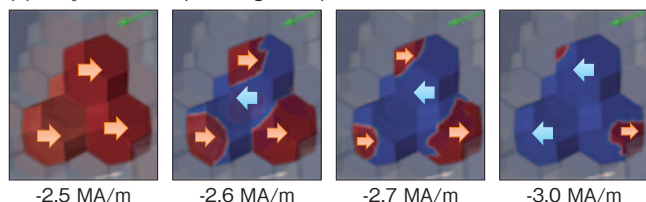


図 11 多粒子モデルにおける磁化反転の計算結果<sup>15)</sup>

Fig. 11 Results of calculation of reversal of magnetization applied to a multiple-grain model

(a) A:  $J_s^{GB} = 0$  (paramagnetism)

(b) B:  $J_s^{GB} = 0.65$  T (ferromagnetism)<sup>15)</sup>

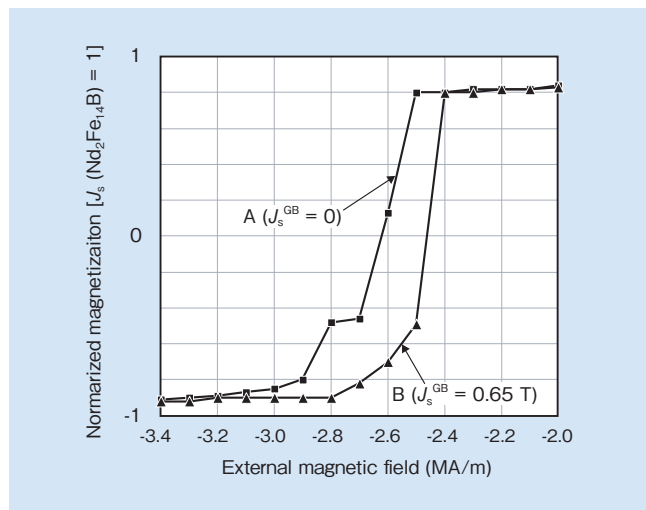


図 12 多粒子モデルにおける磁化曲線の計算結果<sup>15)</sup>

Fig. 12 Results of calculation of magnetization curves applied to a multiple-grain model<sup>15)</sup>

以上の結果から、2 nm 程度の厚さの二粒子粒界相を有する典型的な Nd-Fe-B 焼結磁石では、粒界相の厚さおよび磁性の双方が複数の結晶粒にわたる磁化反転の伝搬に大きな影響を与えることが示された。なお、実際の磁石における保磁力は、主相結晶粒の磁化容易方向の分布や、粒界三重点に存在する常磁性相に接した主相結晶粒に作用する反磁界、粒界相が強磁性の場合にはその異方性や交換相互作用の大きさ、さらには従来から議論されてきた主相結晶粒最外郭部の磁気異方性などの要因も影響を与えていると考えられ、これらを適正にモデル化して計算を行うことは今後の課題である。

## 5. 結 言

Nd-Fe-B 系焼結磁石の二粒子粒界相に着目した、保磁力支配要因の解析を行った結果、以下の結論を得た。

(1) スピン SEM 測定の結果、二粒子粒界相は 0.4 T 程度の磁化を有する強磁性であることがわかった。

(2) 2つの結晶粒間に粒界相を配置したモデルによる磁気結合エネルギー計算の結果、二粒子粒界相が常磁性であっても 20 nm 以下の厚さの場合には、主相間に磁氣的相互作用が働き、粒界相が薄くなるほど急激に強くなることが示された。

(3) 2つの結晶粒間に粒界相を配置したモデルによる磁気結合エネルギー計算の結果、磁氣的相互作用は二粒子粒界相の磁化が大きくなるほど強くなることが示された。また、複数の結晶粒で構成される三次元モデル(多粒子モデル)による LLG 計算の結果、粒界相が強磁性になると、低磁界で磁化反転の伝播が容易に起こり、これが保磁力低下の要因となることが示された。

なお、日立金属は、二粒子粒界相に着目して組成およびプロセスを適正化することで従来材よりも Dy を低減した、「NEOMAX Low Dy Series」を開発し、2014 年から量産している<sup>16)</sup>。今回得られた知見や開発手法を活用することで、さらなる高保磁力化に向けた材料設計指針の獲得をめざす。

## 6. 謝 辞

本研究は、薮久実氏(日立製作所)、牛尾二郎氏(現:倉田記念財団)、広沢哲氏(現:物質・材料研究機構)との共同研究の成果である。また、一連の研究を推進するにあたり、齊藤和夫氏、高口雅成氏(いずれも日立製作所)に貴重な助言をいただいた。ここに謝意を表す。

## 引用文献

- 1) M. Sagawa, et al.: J. Appl. Phys., Vol. 55 (1984), No. 6, p.2083.
- 2) T. Kohashi, et al.: Appl. Phys. Lett., Vol. 104 (2014), No. 23, p.232408.
- 3) T. Fukagawa, et al.: J. Appl. Phys., Vol. 104 (2008), No. 1, p.013911.
- 4) F. Vial et al.: J. Magn. Magn. Mater., Vol. 242-245 (2002), Part 2, p.1329.
- 5) M. Takezawa, et al.: IEEE Trans. Magn., Vol. 49 (2013), No. 7, p.3262.
- 6) J. Fidler: Proc. 7th Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys, Canberra (1992), p.11.
- 7) H. Sepehri-Amin, et al.: Acta Mater., Vol. 60 (2012), No. 3, p.819.
- 8) K. Koike, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 23 (1984), Part 2, No. 3, p.L187.
- 9) T. Kohashi: J. Magn. Soc. Jpn., Vol. 39 (2015), No. 4, p.131.
- 10) T. Kohashi, et al.: J. Magn. Soc. Jpn., 33 (2009), No. 4, p.374.
- 11) 小高, 外: 日立金属技報, Vol. 25 (2009), p.38.
- 12) T. Nakamura, et al.: Appl. Phys. Lett., Vol. 105 (2014), No. 20, p.202404.
- 13) Y. Murakami, et al.: Acta Mater., Vol. 71 (2014), p.370.
- 14) W. Scholz, et al.: Comp. Mater. Sci., Vol. 28 (2003), No. 2, p.366.
- 15) 山本, 外: 日立評論, Vol. 97 (2015), No. 6-7, p.378.
- 16) 日立金属技報, Vol. 31 (2015), p.48.



**西内 武司**  
*Takeshi Nishiuchi*  
 日立金属株式会社  
 磁性材料カンパニー  
 磁性材料研究所  
 博士(工学)



**孝橋 照生**  
*Teruo Kohashi*  
 株式会社日立製作所  
 研究開発グループ  
 博士(理学)



**北川 功**  
*Isao Kitagawa*  
 株式会社日立製作所  
 研究開発グループ  
 博士(理学)



**菅原 昭**  
*Akira Sugawara*  
 株式会社日立製作所  
 研究開発グループ  
 博士(工学)



**山本 浩之**  
*Hiroyuki Yamamoto*  
 株式会社日立製作所  
 研究開発グループ  
 博士(工学)