

軟X線 MCD によるネオジウム磁石結晶粒界の元素選択磁気解析 Element-Selective Analysis of Magnetic Properties of Grain Boundary Phases in Sintered Nd-Dy-Fe-B Magnets Using Soft-X-ray MCD Technique

広沢 哲^a, 中村 哲也^b, 深川 智機^a, 西内 武司^a, 森岡 貴之^c, 鳴海 康雄^c, 野尻 浩之^c
Satoshi Hirose^a, Tetsuya Nakamura^b, Tomoki Fukagawa^a, Takeshi Nishiuchi^a,
Takayuki Morioka^c, Yasuo Narumi^c, Hiroyuki Nojiri^c

^a 日立金属(株)NEOMAX カンパニー磁性材料研究所, ^b 高輝度光科学研究センター,
^c 東北大学金属材料研究所

^a Magnetic Materials Research Laboratory, NEOMAX Co., Hitachi-Metals, Ltd., ^b JASRI,
^c Institute for Materials Research, Tohoku University

高性能 Nd-Dy-Fe-B 系焼結磁石の保磁力を決定づけている結晶粒界近傍の磁性を明らかにすることを目標に、粒界破断が優先的に起こる Nd-Fe-B 系焼結磁石の性質を利用して破断面に粒界物質を露出させ、検出深度が数 nm という軟 X 線共鳴吸収の磁気円二色性(MCD)を実施した。その結果、破断面に露出した粒界物質が強磁性を有し、しかも主相の磁気モーメントと強磁性的に強固に結合していると考えるのが妥当であることがわかった。また、Dy を 1mass%および 5mass% 添加した試料では、フェリ磁性体である(Nd-Dy)₂Fe₁₄B 化合物の磁気構造を反映した磁化挙動が確認できた。

キーワード： ネオジウム焼結磁石、軟エックス線磁気円二色性、粒界相、保磁力、ジスプロシウム

背景と研究目的：

ハイブリッド自動車や風力発電機等の主要機能材料のひとつとして将来大量な需要が予測される高性能 Nd-Dy-Fe-B 系焼結磁石が直面する Dy の市場価格の高騰に対処し、飛躍的な省 Dy 化技術の開発が求められている。省 Dy 化の指針を得るためには保磁力を決定づけている結晶粒界近傍の磁性を明らかにすることが重要であると考えられる。そこで、粒界破断が優先的に起こる Nd-Fe-B 系焼結磁石の性質を利用して破断面に粒界物質を露出させ、検出深度が数 nm という軟 X 線共鳴吸収の磁気円二色性(MCD)を利用する検討を 2010B 期から開始し、2011A 期にネオンイオンスパッタにより 2 粒子粒界の Cu を含む層を除去できることが確認できたとともに、高磁界パルスを用いたハード磁性材料の軟 X 線 MCD による磁化曲線の測定に成功した。

2011B 期は、粒界 Nd リッチ物質層の寄与をある程度分離することを目標に研究を進め、さらに、残された課題である Dy の寄与について調査した。その結果、破断面に露出した粒界物質が強磁性を有し、しかも主相の磁気モーメントと強磁性的に強固に結合していると考えられることがわかった。これは、これまで Nd-Fe-B 焼結磁石の保磁力が非磁性粒界により隔離された微結晶表面欠陥での逆磁区核の生成と成長により決定されるとされていた描像を覆す重要な結果であり、Nd-Fe-B 系焼結磁石の Dy フリー高保磁力化の可能性を示唆するものである。また、Dy を 1mass%および 5mass% 添加した試料では、フェリ磁性体である(Nd-Dy)₂Fe₁₄B 化合物の磁気構造を反映した磁化挙動が確認できた。

実験：

試料は Nd-Dy-Fe-B 系焼結磁石であり、組成(mass%)は(31-x)Nd-xDy-1B-(0.1Cu)-bal.Fe(x=0, 1, 5)である。約 0.1% 添加した Cu は結晶粒界に数%程度の濃度まで濃縮されていると期待され、実際に破断面で明瞭な Cu の X 線吸収分光(XAS)が観測できることを確認している。およそ 2mm×2mm×15mm の長手が磁化容易方向のものと磁化困難方向の 2 種類の棒状試料を準備し、これらの試料を BL25SU に設置した超高真空環境にある測定チャンバ内で破断し、as-fractured の状態で棒状試料の長手方向に平行に X 線を入射した。

BL25SU を使用し、XAS 測定を Cu, Fe, Nd, Dy について、MCD 測定を Fe, Nd および Dy について全電子収量法により行った(全て室温)。弱磁界下でハード磁性層と独立に振舞うソフト磁性層があるか否かを検出するために、電磁石を用いた通常の MCD 測定を主としてハード磁性相とソフト磁性相との識別が容易な磁化困難方向について行い、さらに、結晶バルク部分と独立に振舞う表層の磁氣的軟化層が存在するかを検証するために、本測定装置のために開発された東北大学・野尻研究室のパルス磁界発生装置を使用して最大 21.3T の高磁界を発生させ、磁化容易方向と磁化困難方向について MCD による磁化曲線の測定を行った。

実験結果：

Fig.1 に磁化困難方向試料での Nd-M4 吸収端の±1.9T の磁界範囲で測定した磁化ヒステリシス曲線を示す。粒界相に多量の Fe が含まれることがすでにいくつかの分析により報告されており[1,2]、それらと照合すると、測定された Fe の初磁化曲線(非表示)および磁化困難方向に測定した着磁状態からの Nd の磁化曲線(Fig.1)には、独立に振舞うソフト磁性相の寄与が認められないことから、粒界相は強磁性であって、かつ主相と交換結合しており、その厚みが数 nm と、ソフト磁性材料の典型的な交換長よりも短いために、主相のハード磁性的振る舞いに束縛された挙動を示していると推察される。

Fig.2 に Dy を 5mass% 含む試料のパルス磁界 MCD 測定結果を示す。磁化の絶対値に換算していないが、フェリ磁性体である(Nd-Dy)₂Fe₁₄B 化合物の磁気構造を反映して、Fe および Nd の磁気モーメントに対して、測定磁界範囲では、Dy の磁気モーメントが逆方向を向いていることが確認される。Fe の困難方向低磁界領域の外挿線が飽和領域の低磁界方向への外挿線と交差する点から求めた異方性磁界は約 8T と見積もられ、同様の手法で求められた Nd₂Fe₁₄B および Dy₂Fe₁₄B の異方性磁界[3]の 5mass% 試料に対する算術平均値 8T とほぼ一致する。Nd の困難方向の磁化曲線の約 2T の位置に変曲点がある点、Nd の高磁界帯磁率が Fe および Dy よりも大きい点、および、フェリ磁性体にもかかわらず Dy の高磁界帯磁率が僅かながら正の値を取る点などは、母相-粒界相間の相互作用の大きさを理解するうえで重要な特徴である可能性があり、今後の考察を要する。

今回の測定により、粒界相は主相と強固に交

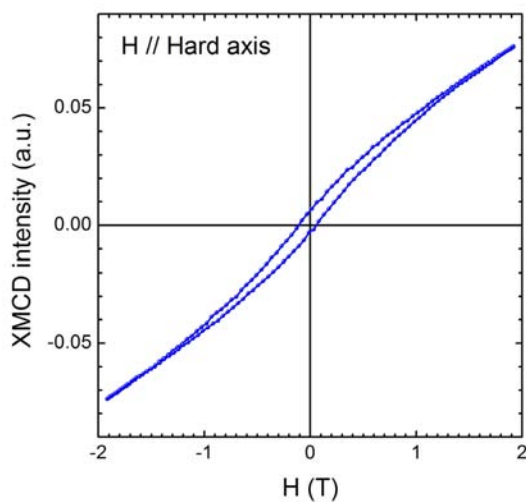


Fig.1 Dy 無添加試料の着磁状態から測定した Nd-M3 吸収端の磁化曲線。

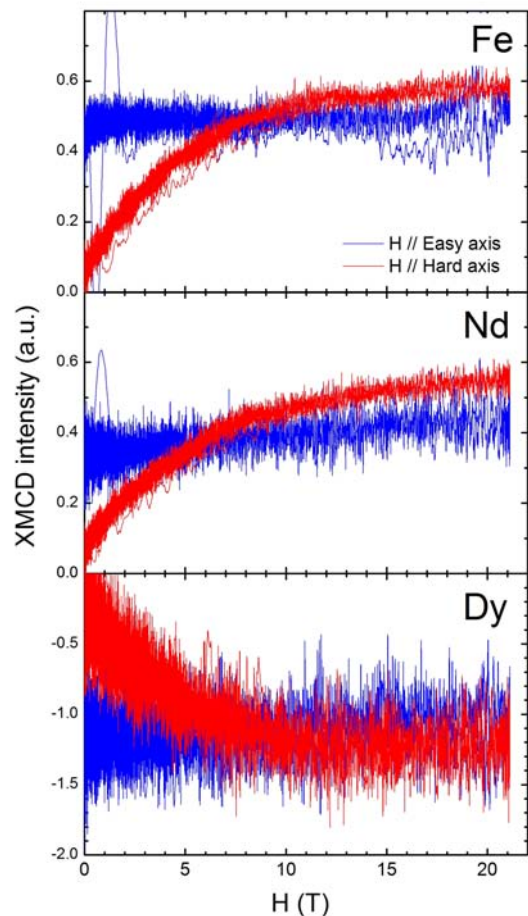


Fig.2 Dy5mass% 添加試料の Fe, Nd, および Dy のパルス磁化曲線。青線が磁化容易方向、赤線が磁化困難方向。

換結合した強磁性体であることが強く示唆された。これは Nd-Fe-B 系焼結磁石の粒界磁性と保磁力発現機構に関する従来の描像に根本的な修正を要求する結果であるとともに、Nd-Fe-B 焼結磁石の保磁力が粒界適正化によりさらに向上する可能性を示唆するものである。

今後の課題：

現在の測定手法では破断面全体の情報しか得られず、粒界破断部分、粒内破断部分、および粒界三重点の希土類酸化物相の寄与をすべて含んでいるため、X 線照射面積を nm 平方レベルに微細化し、元素分析と XMCD 測定を粒界破断部分に特定して実行できる測定技術の構築が急務である。

参考文献：

- [1] W. F. Li, T. Ohkubo, T. Akiya, H. Kato, K. Hono, *J. Mater. Res.* **24**, 413 (2009).
- [2] W. F. Li, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, N. Hase, K. Hono, *Acta Mater.* **59**, 3061 (2011).
- [3] S. Hirosawa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, and H. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* **59** 873 (1986).