

## 技術論文



Technical Paper

# Nd-Fe-B 磁石における保磁力の温度依存性に及ぼす保磁力向上方法の影響

森田敏之\*

## Effect of Methods to Improve Coercivity on Temperature Dependence in Nd-Fe-B Magnets

Toshiyuki Morita

### Synopsis

It is investigated that the influence of the methods to improve the coercivity on the temperature dependence of hot-deformed magnets, to reduce the Dy-addition to Nd-Fe-B magnets.

The initial magnetization curve of a hot-deformed magnet has two steps, and the first and second steps correspond to the magnetization for the multi magnetic domain grains and for single magnetic domain grains, respectively. Then, using the single domain grain ratio as an alternative value of the grain size, the influence of Dy-addition, amount of total rare-earth metals and single domain grain ratio on coercivity were compared.

With multiple regression analysis, with increasing using temperature, the coefficients of Dy-addition and amount of total rare-earth metals decrease, but the coefficient of single domain grain ratio slightly increases. As for the improvement of the coercivity by making fine grains the coercivity rarely decreases at high temperature, and making fine grains is important for the development of high heatproof magnets.

## 1. 緒 言

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 金属間化合物を主相とする Nd-Fe-B 系永久磁石は高い磁力と比較的良好な価格性能比からモータ、アクチュエータなどに搭載され、家庭用電化製品、情報通信、医療分野で幅広く用いられてきた。また現在のところ、ハイブリッド車、電気自動車用の駆動用モータや風力発電機の小型化、高性能化に必要な高特性を持つ唯一の磁石であり、CO<sub>2</sub> 低排出化、環境負荷低減に向けて適用が広まっている<sup>1)</sup>。

Nd-Fe-B 系永久磁石は、その製造方法から焼結磁石お

よび熱間加工磁石に分類される。焼結磁石は粉末粒径数  $\mu\text{m}$  の単結晶粉を磁場中で冷間成形することにより配向させ、焼結による高密度化を経て製造される。これに対し熱間加工磁石は粉末粒径数十  $\mu\text{m}$  の多結晶粉に熱間加工を施して配向・高密度化を行って製造される。

現在用いられている Nd-Fe-B 系永久磁石の多くは焼結磁石であり、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 金属間化合物特有の大きな結晶磁気異方性から室温においては十数 kOe 程度の保磁力を持つ。しかしながらモータの動作温度である 150 ~ 200 °C では数 kOe まで低下し駆動モータの使用環境で減磁する<sup>1)</sup> 問題があった。この対策として Dy を添加し、

2011 年 6 月 1 日受付

\* 大同特殊鋼(株)研究開発本部, 工博 (Dr., Eng., Daido Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の Nd の一部を Dy で置換して結晶磁気異方性を高め、高温保磁力を向上させることが一般に行われている。このようなことから Dy を含有した高保磁力磁石の使用量が急激に増加しているが、Dy のクラーク数は Nd の 1/10 程度しかなく、その上資源が特定国に偏在しているため、安定に Dy 供給が行われるかが不安視されている<sup>1)</sup>。このため、焼結磁石に対して結晶粒が微細であり、Dy 添加なしに保磁力を向上できる熱間加工磁石が注目されている。

Fig.1 に焼結磁石および熱間加工磁石の組織を SEM (走査型電子顕微鏡) を用いて観察した例を示す。熱間加工磁石の結晶粒は C 軸方向に対して扁平な直径 300 nm、厚さ 30 nm 程度の円盤状であり、直径 5  $\mu\text{m}$  程度の焼結磁石に対し 1 ~ 2 桁小さい。この影響により、熱間加工磁石は Dy 添加を行わなくとも室温で 20 kOe 近い保磁力を持つ。しかし、駆動モーターの使用環境で減磁させないためにはさらに保磁力を高める必要がある。

熱間加工磁石の保磁力向上には Dy 添加や結晶粒微細化<sup>2)</sup> 以外にも総希土類元素量の増加などの方法がある。しかしながら、これらの方法で向上させた保磁力の温度依存性を比較した例は見当たらない。本研究において

は、高耐熱磁石の Dy 添加量低減を目指し、各保磁力向上方法の温度依存性の調査を行った。

## 2. 実験方法

本研究で使用した粉末の成分を Table 1 に示す。各成分の合金から melt-span 法<sup>3)</sup> を用いてリボンを作成し、それを粉砕して粉末とした。作成した粉末を冷間成形を用いて密度 70 % 程度の成形体とした後、1048, 1073, 1098, 1123, 1148, 1173 K において歪み速度 0.063  $\text{s}^{-1}$  で圧縮成形を行い配向させた。成形後、試料を圧縮方向と平行に切り出し、塩酸+ピクリン酸メタノール溶液中で電解腐食を行って SEM を用いた組織観察に供した。また磁区観察は、試料を圧縮方向と垂直に切り出した後、流動砥粒研磨を行い MFM (磁気力顕微鏡) 測定に供して行った。

磁気特性は油中放電加工機を用いて  $6.5 \times 7 \times 7 \text{ mm}^3$  に切り出した試料を用いて行った。初磁化曲線はパルス励磁式磁化測定装置を用い試料サイズと形状による反磁界補正を行い測定した。室温および高温保磁力測定は B-H トレーサーを用いて行った。

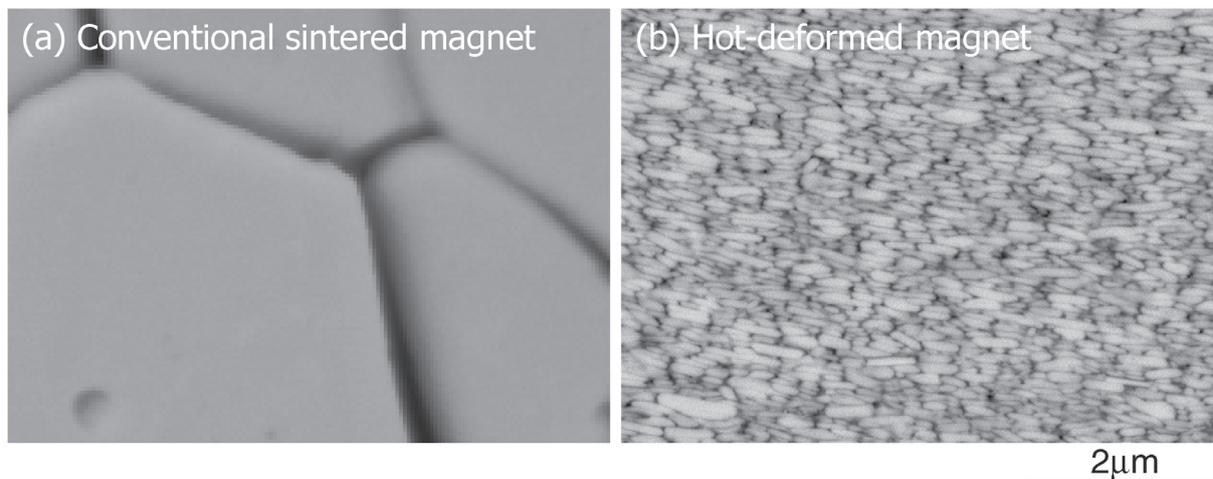


Fig.1. Typical microstructures for a sintered magnet and a hot-deformed magnet.

Table 1. Chemical composition of materials (at.%).

Grade	Nd	Dy	Fe	Co	B	Ga
A	12.8	-	77.3	3.9	5.5	0.48
B	13.3	-	76.7	3.9	5.5	0.46
C	13.9	-	76.0	3.9	5.6	0.47
D	11.0	2.0	76.7	3.8	5.8	0.47

### 3. 実験結果および考察

#### 3. 1 初磁化曲線および組織観察

Fig.2 に粉末 B を 1123 K で成形した際の初磁化曲線を示す。今回測定された初磁化曲線は 2 段であり、従来知られている焼結磁石のものとは異なる<sup>4)</sup>。この原因を Fig.3 に模式的に示す。すなわち焼結磁石は基本的に多磁区結晶粒よりなり、磁化が磁壁の移動でなされるため微小な磁場で磁化が開始する。しかし熱間加工磁石は焼結磁石よりも結晶粒が微細で、多磁区結晶粒と単磁区

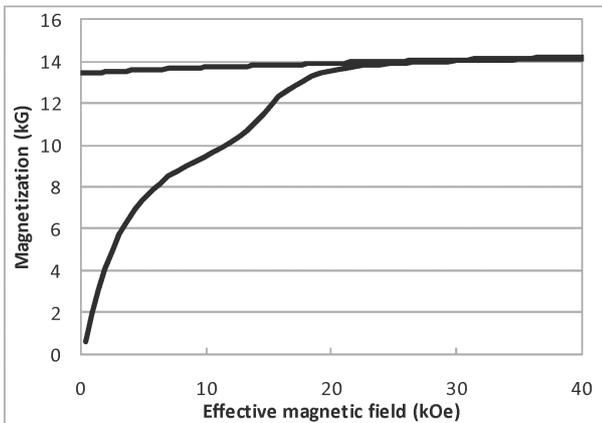


Fig.2. The initial magnetization curve for powder B after deformed at 1123 K.

結晶粒が混在しており、多磁区結晶粒は焼結磁石と同様に微小な磁場で磁化されるが、磁化に逆磁区の発生が必要な単磁区結晶粒は磁化に保磁力と同程度の磁場が必要となる。このことから、熱間加工磁石の初磁化曲線は微小な磁場で磁化される多磁区結晶粒と保磁力程度の磁場が必要な単磁区結晶粒の重ね合わせとなるため、初磁化曲線が 2 段になったと考えられる。また Fig.4 に示す MFM 像において、磁区構造が粗い部分と細かい部分が存在し、粗い部分が単磁区結晶粒域に相当し、細かい部分が多磁区結晶粒域に相当することが分かる。このことから、熱間加工磁石は単磁区結晶粒と多磁区結晶粒の両者が存在するといえる。

小林ら<sup>5)</sup>は、焼結磁石を 1.7 T 程度の磁場で磁化容易方向に垂直に磁化した後に磁化容易方向に磁化した場合に、Fig.2 と同様の 2 段の初磁化曲線が得られることを報告している。小林らはこの原因を以下のように推定している。すなわち、磁化容易方向に垂直に磁化した際に磁石は部分的に磁化されるが、磁化された結晶粒は単磁区化し、磁化後には容易磁化方向に対し上下に等確率で磁化された単磁区結晶粒となる。このような領域は、外部磁場が保磁力に達するまで磁化されず、磁化に一定以上の磁場が必要なピンニング型の初磁化曲線を示す。ただし、1.7 T の磁場は磁化困難方向に磁化するには不十分であり、磁壁が粒子外への排出されずに多磁区状態を維持しているものも存在する。このような結晶粒はわずかな磁場で磁化されるため、両者の磁化挙動が混在した 2 段の初磁化曲線が得られる。

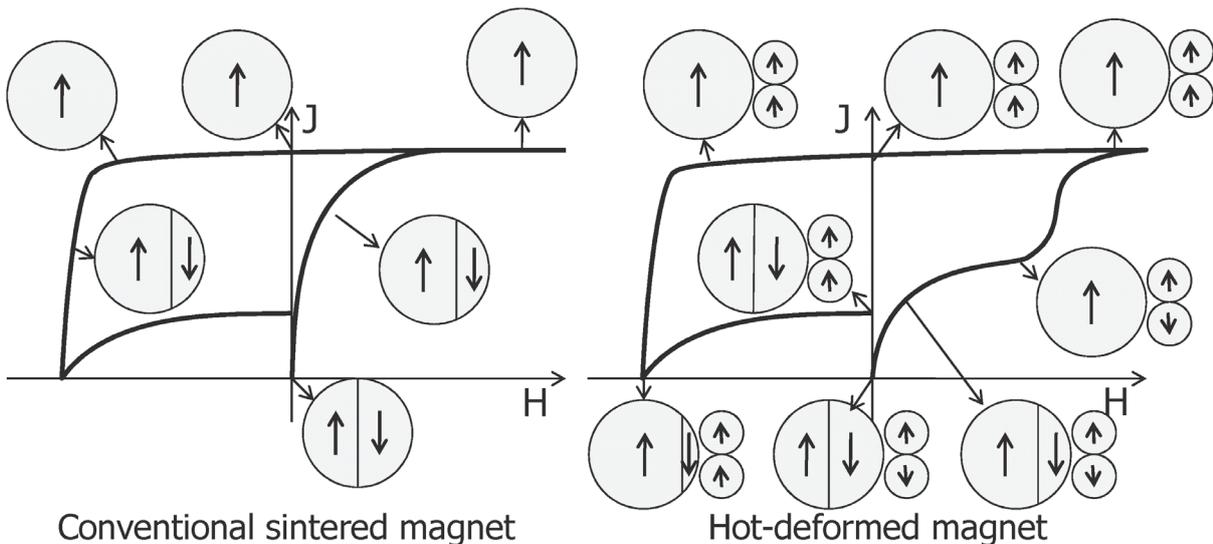


Fig.3. Schematic illustrations for initial magnetization curves of a sintered magnet and a hot-deformed magnet.

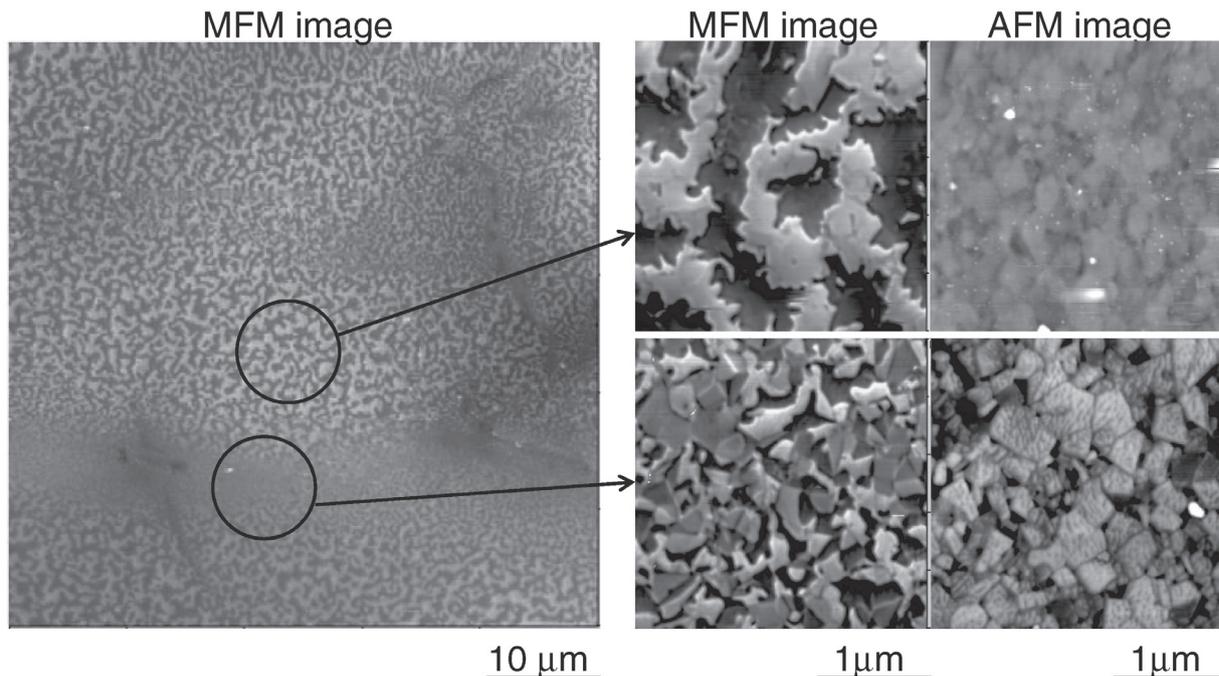


Fig.4. MFM and AFM images for powder B after deformed at 1123 K.

小林ら<sup>5)</sup>の実験結果と今回の実験結果は、それぞれ磁化困難方向への磁化と結晶粒微細化で単磁区結晶粒が生成しており成因の点では異なるものの、ともに単磁区結晶粒と多磁区結晶粒を含む磁石において2段の初磁化曲線が得られるという点で共通している。このとき、初磁化曲線の1段目と2段目はそれぞれ多磁区結晶粒と単磁区結晶粒に対応するため、磁化の比を用いてそれぞれの分率を求めることができると考えられる。そこで、初磁化曲線の変曲点の磁化を飽和磁化で割った値を多磁区結晶粒率、1から多磁区結晶粒率を引いた値を単磁区結

晶粒率と定義し、成形条件に対する依存性を評価した。

Fig.5 ~ 7に粉末Bを1073 ~ 1173 Kで成形した際の初磁化曲線と単磁区結晶粒率および組織観察結果を示す。成形の低温化に伴い初磁化曲線の変曲点は低下し、単磁区結晶粒率は増大する。また、組織観察結果において(c)1173 K, (b)1123 K, (a)1073 Kと成形温度が低温化するに従い結晶粒が微細化する傾向がある。さらにFig.8に示すように、単磁区結晶粒率と保磁力は直線的な相関を示し、単磁区結晶粒率の増大とともに保磁力が向上する。このことから、成形条件の低温化に伴い結晶

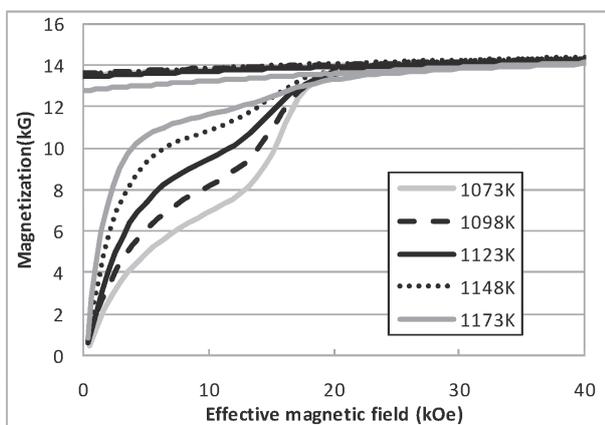


Fig.5. Initial magnetization curves for powder B after deformed at various temperatures.

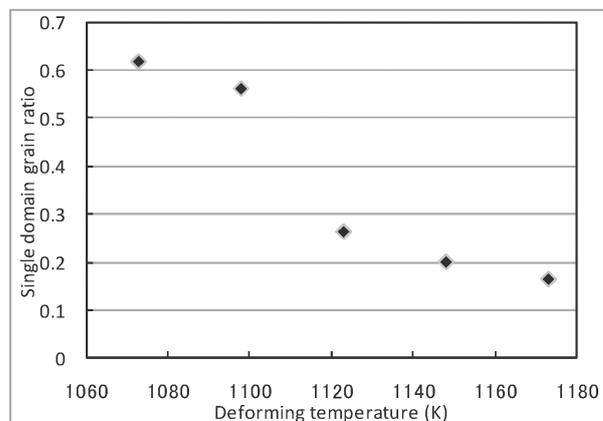


Fig.6. The relationship between deforming temperature and single domain grain ratio for powder B.

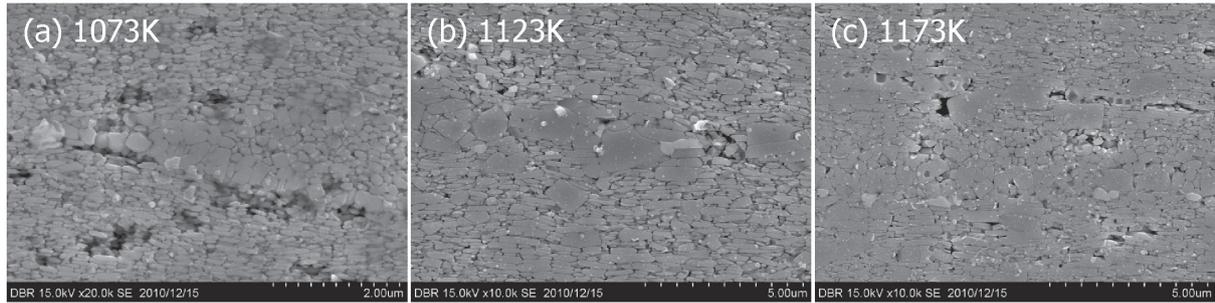


Fig.7. Microstructures for powder B after deformed at various temperatures.(a)1073 K, (b)1123 K, (c)1173 K.

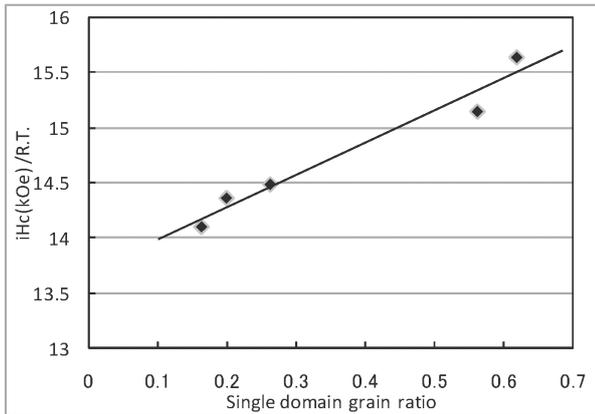


Fig.8. The relationship between single domain grain ratio and coercivity at room temperature for powder B.

粒の成長が抑制され、単磁区結晶粒率が増大し同時に結晶粒微細化による保磁力向上が起こったと考えられる。

### 3. 2 保磁力の要因依存性

Fig.9 に粉末 A ~ D の室温、453 K における保磁力の成形温度依存性を示す。保磁力は成形温度の低温化に伴い上昇する。Fig.10 に室温、453 K における保磁力の単磁区結晶粒率依存性を示す。どの粉末においても保磁力は単磁区結晶粒率に対し直線的に増加し、結晶粒の微細化とともに保磁力が向上する。このことから、焼結磁石<sup>2)</sup>と同様に熱間加工磁石においても結晶粒微細化により保磁力が向上することが分かる。

また同一の単磁区結晶粒率でも粉末種で保磁力が異なり、A ~ C では総希土類元素量の増加に伴って、A, D では Dy 分率の増加に伴って保磁力が向上する。この傾向は 453 K においても同様である。ここで Dy 添加、総希土類元素量の増加、結晶粒微細化による保磁力向上が加算的であると、Dy 分率、総希土類元素量、単磁区結晶粒率で重回帰し、それぞれの保磁力向上方法の影響の分離を試みた。得られた式を以下に示す。

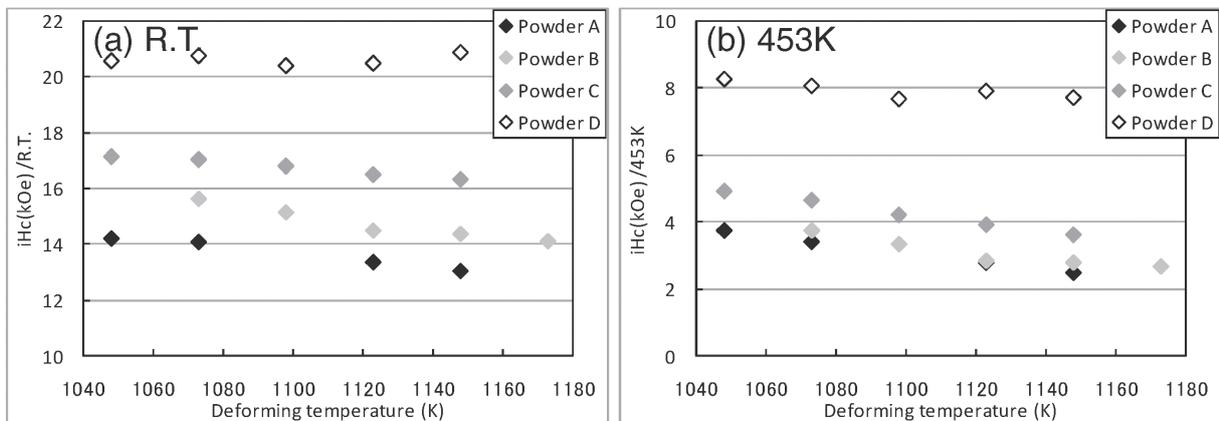


Fig.9. The relationship between deforming temperature and coercivity at room temperature (a) and 453 K (b) for powders A-D.

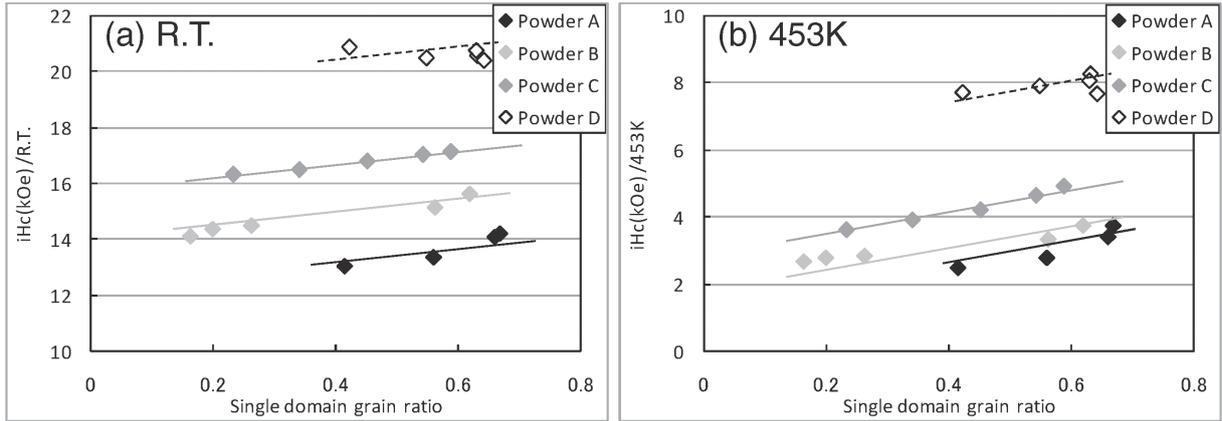


Fig.10. The relationship between single domain grain ratio and coercivity at room temperature (a) and 453 K (b) for powders A-D.

$$iHc(kOe) / R.T. = 3.12 * T.R.E. + 0.39 * Dy/T.R.E. + 2.46 * S.D.G.R. - 27.71$$

$$iHc(kOe) / 453 K = 1.45 * T.R.E. + 0.29 * Dy/T.R.E. + 2.84 * S.D.G.R. - 17.15$$

T.R.E. は総希土類元素量 (at.%), Dy/T.R.E. は総希土類元素中の Dy 分率 (at.%), S.D.G.R. は単磁区結晶粒率をそれぞれ表す。得られた式の重相関係数  $R^2$  はともに 0.98 以上である。この式において、総希土類元素濃度の係数は 453 K では室温の半分以下に、Dy 分率の係数は 7 割程度の値となっているが、単磁区結晶粒率の係数はわずかに上昇している。このことから、総希土類元素量、および Dy 添加での保磁力向上効果は高温化に伴い減少するが、結晶粒微細化による保磁力向上効果は減少しない。このため、高耐熱磁石の開発には結晶粒微細化による保磁力向上が最も有効であり、結晶粒径が焼結磁石の 1/10 ~ 1/100 である熱間加工磁石は高温用途に最適な Nd-Fe-B 系永久磁石であるといえる。

工磁石は高温用途に最適な Nd-Fe-B系永久磁石であるといえる。

(文 献)

- 1) 佐川真人：ネオジム磁石のすべて，アグネ技術センター，2011，201.
- 2) R. Ramesh, G. Thomas and B.M.Ma: J. Appl. Phys., 64 (1988), 6417.
- 3) J.J. Croat, J.F. Herbst, R. W. Lee and F.E. Pinkerton: Appl. Phys. Lett., 44 (1984), 148.
- 4) M. Sagawa and S. Hirosawa: J. Matar. Res., 3 (1988), 45.
- 5) 小林久利眞, 小山圭一：東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター年次報告, 2009, 98.

## 4. まとめ

- (1) 熱間加工磁石は熱消磁状態で多磁区結晶粒と単磁区結晶粒が混在しており，2段の初磁化曲線を示す。
- (2) 初磁化曲線から求めた単磁区結晶粒率は成形温度の高温化に伴って減少する。この変化は成形温度の高温化に伴う結晶粒の成長と対応する。
- (3) Dy添加，総希土類元素量の増加に伴う保磁力の向上効果は高温化に伴い減少するが，結晶粒微細化による保磁力向上効果は減少しない。このことから，高耐熱磁石の開発には結晶粒微細化による保磁力向上が最も有効であり，結晶粒径が焼結磁石の 1/10 ~ 1/100 である熱間加