

2016B1569

BL25SU

## 軟 X 線ナノビーム走査型 XMCD による Nd-Fe-B 系焼結磁石の結晶方位と磁区構造の関係解析

### Analysis of Relationships between Crystal Orientation of Grains and Magnetic Domains in Nd-Fe-B Sintered Magnet by Soft X-ray Nano-beam XMCD

榎 智仁<sup>a</sup>、古澤 大介<sup>a</sup>、西内 武司<sup>a</sup>、竹澤 昌晃<sup>b</sup>  
Tomohito Maki<sup>a</sup>, Daisuke Furusawa<sup>a</sup>, Takeshi Nishiuchi<sup>a</sup>, Masaaki Takezawa<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 日立金属株式会社, <sup>b</sup> 九州工業大学  
<sup>a</sup> Hitachi Metals, Ltd., <sup>b</sup> Kyushu Institute of Technology

Nd-Fe-B 系焼結磁石において結晶方位と磁区構造の関係を明らかにすることを目的とし、配向方向に平行な面において電子線後方散乱回折 (EBSD) と BL25SU の軟 X 線磁気円二色性 (MCD) 顕微鏡装置による磁区観察を同位置で行った。熱消磁状態では多くの領域において多磁区粒子となっており、磁区は隣接する粒子をまたがって連続する場合が多いことがわかった。また、観察面に対し平行な磁場中で明瞭な磁区構造変化を得ることに成功した。その結果、粒子の磁化容易方向と印加磁場の角度差が大きい場合には磁壁移動が妨げられる可能性があることを示した。

**キーワード：** 永久磁石、Nd-Fe-B、磁区、結晶方位、磁気円二色性

#### 背景と研究目的：

電気自動車 (EV) やハイブリッド自動車 (HEV) の世界的な市場拡大に伴い駆動用モータ市場も成長が見込まれており、これらに使用される Nd-Fe-B 系焼結磁石には高温環境下でも利用できる高耐熱材料が必要とされている。耐熱性を向上させる一つの方法として保磁力の向上があり、Dy や Tb といった重希土類元素を添加することで保磁力を増大させ、高温での不可逆熱減磁を抑制することが行われている。しかしながら重希土類元素は資源リスクの高い原料として認識されており、これらの使用量を削減したうえで高保磁力・高耐熱性を有する磁石材料に対する要望が強い。

Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力は主相である  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物粒子の配向度に強く依存し、配向度が低下するほど保磁力が増加することが経験的に知られてきた[1]。Dy、Tb の添加による保磁力増加が  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物粒子の Nd を Dy や Tb で置換することで異方性磁場を向上させているのに対し、配向度が変化した場合の保磁力増加は組織に由来する粒界付近の磁区構造変化によるものと予想されている。配向度による保磁力変化のメカニズムを解明できれば、高保磁力化のための組織制御手法の提案につながり、重希土類元素の使用量削減に貢献できる。

著者らは結晶方位と磁区構造の関係を実験的に評価するため、走査電子顕微鏡/電子線後方散乱回折 (SEM/EBSD) により試料表面の結晶方位データを取得し、同位置で磁場印加可能な磁気光学カー効果顕微鏡による磁区観察を行ってきた[2]。研磨した表面層は磁石内部よりも低保磁力であるが、表面層の保磁力と磁石内部の保磁力には相関があることが示唆されており[3]、表面層の磁区構造と組織の関係から磁石内部の保磁力機構を推定できる可能性がある。配向方向に平行な面の磁場中磁区観察により、磁区構造変化と結晶方位の関係を解析することに成功したが、磁気カー効果顕微鏡では一部の観察領域で十分な偏光が得られないために明瞭な磁区コントラストが得られず、解析が困難な問題があった。

本研究の目的は、Nd-Fe-B 系焼結磁石研磨面において観察領域全体における明瞭な磁区コントラストを得るとともに、結晶方位と磁区構造の関係および磁場による磁区構造変化を明らかにすることである。

#### 実験：

磁区構造評価の実験には BL25SU に設置した軟 X 線磁気円二色性 (MCD) 顕微鏡装置を用いた。試料表面にビーム径約  $\phi 100$  nm に集光した円偏光軟 X 線を照射し、試料を走査することでマップ

ングを行った。X線のエネルギーはFe L<sub>3</sub>吸収端に設定した。X線吸収率の測定には全電子収量法を用い、集光ビームの生成には有効径約310 μm、最外輪帯幅40 nmのフレネルゾーンプレート(FZP)を用いた。磁気イメージングは60×60 μm<sup>2</sup>の領域に対して150 nmステップで行った。磁気画像の撮像時間は1枚当たり約25分であるが、コントラスト強調のため左円偏光および右円偏光による磁気像をそれぞれ同一視野で撮像したことから、1視野当りの撮像時間は約50分となった。

試料には保磁力の異なる2種類の焼結磁石、①: Nd-Fe-B 焼結磁石 (30.3Nd-bal.Fe-0.96B-0.9Co-0.1Al-0.1Cu-0.1Ga (mass%)) および②: Nd-Dy-Fe-B 焼結磁石 (25.3Nd-5.0Dy-bal.Fe-0.96B-0.9Co-0.1Al-0.1Cu-0.1Ga (mass%)) を用いた。本実験では隣接粒子間の結晶方位の角度差を大きくして磁区構造との関係性を評価しやすくするため、通常の焼結磁石よりも配向度を低下させた専用試料を用いて実験を行った。1 mm 角に加工した①、②磁石をそれぞれ2個、計4個の試料を1つの試料ホルダーに固定した。試料を超高真空チャンバーにセットし、表面の酸化膜を除去するためArイオンミリングを行った。その後それぞれの磁石の配向方向に平行な面の研磨面において、事前にSEM/EBSDを用いて配向分布を評価した位置で磁気イメージングを行った。

磁場印加には液体ヘリウム再凝縮冷凍機を備えたボア径φ149 mmの超伝導マグネット(オックスフォードインスツルメンツ製)を用いた。このときの磁場印加方向は、試料の配向方向に対しては平行方向、ビーム方向に対しては垂直方向となるようにするため、新規に架台を作成して超伝導マグネットの配置を変更し、漏れ磁場を利用することで対応した。印加磁場の大きさは超伝導マグネットの端面から70 mm外側にある試料位置において、設定磁場5 Tで約0.3 Tであった。はじめに熱消磁状態の磁気イメージングを各試料それぞれ行った後、磁場中での磁気イメージングを行った。

#### 結果および考察:

図1(a)に、配向方向を左右方向としたNd-Fe-B焼結磁石研磨面の熱消磁状態における磁気像を示す。磁気像は左円偏光および右円偏光によるFe L<sub>3</sub>吸収端のX線吸収像をそれぞれ取得した後、コントラストの反転した2枚の画像の差分をとることで磁区コントラストをさらに強調させたものである[4]。本測定では観察面に対し面直方向の磁化の成分を検出しており、赤は観察面手前方向、青は観察面奥方向の磁化を表す。主相であるNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B化合物粒子のほぼ全てについて明瞭な磁区コントラストを得ることに成功した。同位置で評価した図1(d)に示す結晶方位データとの対応付けにより、図中破線で囲んだ領域で代表されるように、磁区コントラストが強い粒子は磁化容易軸が観察面面直方向に傾いた粒子であることが確認された。また、多くの領域において結晶粒内に磁壁が存在する多磁区粒子となっており、磁区は隣接する粒子をまたがって連続している場合が多いことがわかった。キュリー温度以上からの冷却によって磁区が形成される場合は、粒界の影響をあまり受けずに粒内で多磁区化することで磁気的安定状態に達すると考えられる。図1(b)および(c)に、図1(a)と同位置における印加磁場+0.15 Tおよび+0.3 T中の磁気像を示す。磁場方向は試料の配向方向に平行とし、右方向を正とした。観察面に対し平行な磁場中であっても明瞭な磁区像が得られた。印加磁場が大きくなるにつれて磁壁の位置が移動するとともに多磁区粒子の割合が減少しており、磁壁移動をともなって印加磁場方向へ磁化される様子が明確に示され

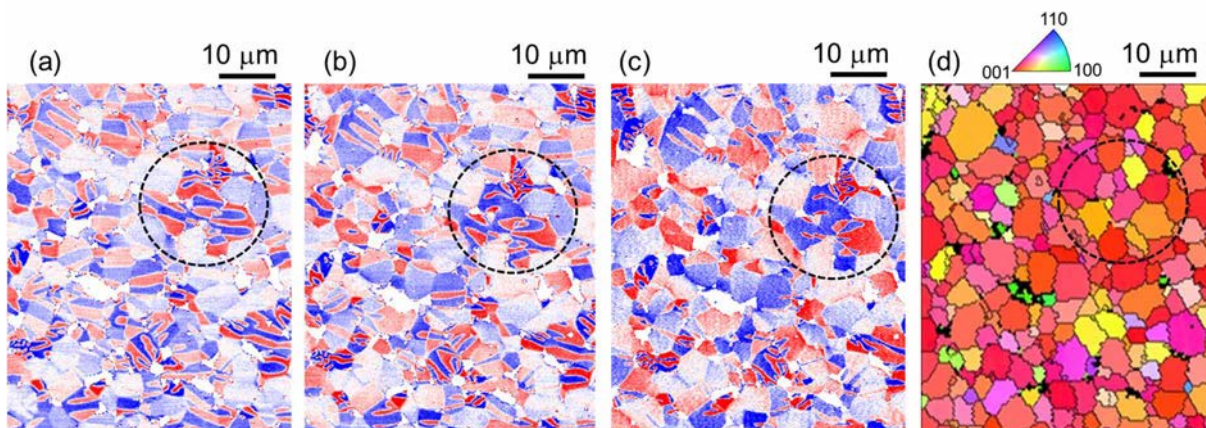


図1 Nd-Fe-B 焼結磁石研磨面の磁気像: (a)熱消磁状態、(b)印加磁場+0.15 T、(c)印加磁場+0.30 T および(d)EBSD 像 (左右方向が配向方向および磁場印加方向、EBSD 像は配向方向に対して垂直な面から見たときの結晶方位)



た。

図 2 に、Nd-Dy-Fe-B 焼結磁石について同様の測定および評価を行った結果を示す。異方性磁界および保磁力の大きい Nd-Dy-Fe-B 焼結磁石においても、図 2(a)に示す多磁区粒子の多い熱消磁状態から磁場を印加することで図 2(b)、(c)と容易に磁壁移動が起こり、多磁区粒子が減少する様子が明瞭に観察された。いっぽう図 2 中の破線で囲んだ粒子のように、磁場印加によってほとんど磁壁移動が起こらない粒子が存在した。この粒子は図 2(d)に示すように磁化容易方向が配向方向から大きくずれていることがわかっており、磁化容易方向と印加磁場の角度差が大きい粒子は磁化されにくいことが示唆された。

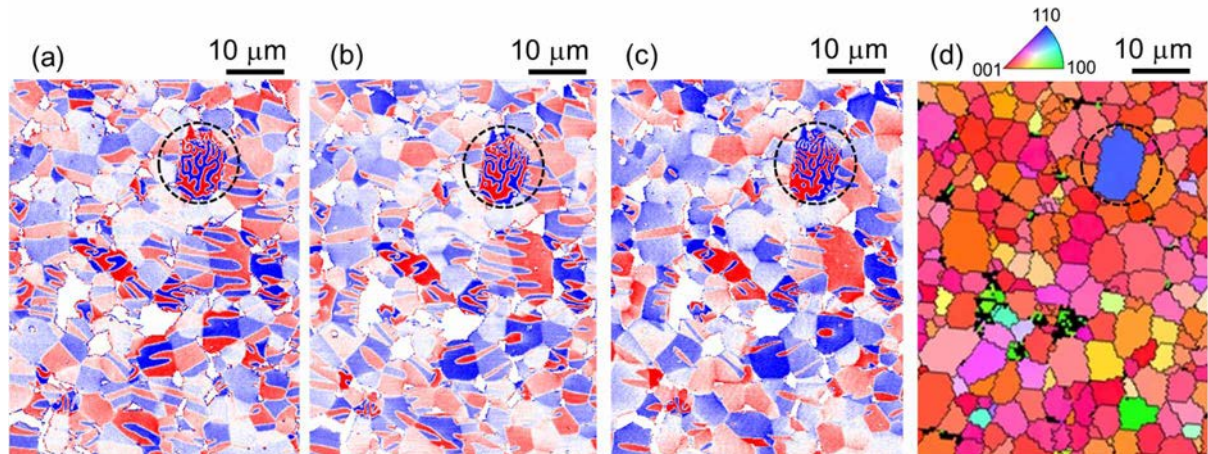


図 2 Nd-Dy-Fe-B 焼結磁石研磨面の磁区像：(a)熱消磁状態、(b)印加磁場+0.15 T、(c)印加磁場+0.30 T および(d)EBSD 像（左右方向が配向方向および磁場印加方向、EBSD 像は配向方向に対して垂直な面から見たときの結晶方位）

#### 今後の課題：

以上の結果より、軟 X 線ナノビーム走査型 XMCD を用いることで、従来手法[2]では難しかった比較的広域視野での明瞭な磁区コントラストが配向方向を左右方向とした Nd-Fe-B 焼結磁石においても得られることが明らかとなった。これにより、熱消磁状態における磁区の連続性や磁場印加時の結晶方位による磁壁移動の抑制など、従来から予想されていた現象を広域で可視化することができた。しかしながら本研究では観察中に Nd-Fe-B 系焼結磁石が磁気飽和に達するまでの外部磁場を印加することはできなかつたので、今後より大きな磁場中での磁区観察が望まれる。また、永久磁石の重要指標である保磁力の機構解明を行うためには、磁気飽和状態から逆方向に磁場を印加する減磁過程における磁区構造変化の観察が重要である。本研究においても減磁過程の観察を試行したが、十分なコントラストを持つ磁区像を得ることができなかつた。このような技術的課題を解決することができれば、磁石表面層における磁区構造変化と結晶方位などの組織情報との関係をより深く解析することが可能となる。なお本検討で用いた軟 X 線の侵入深さでは、平均粒径 5  $\mu\text{m}$  程度の Nd-Fe-B 系焼結磁石の内部の磁区状態を直接観察することは困難であり、直接観察には硬 X 線や中性子を用いた透過法が必要となる。しかしながら、現時点では透過法は広域視野での観察や組織との対応付けに課題がある。したがって本検討のように磁石表面層の磁区構造と組織の関係を詳細に解析し、得られた組織の知見を磁石全体に適用したときの保磁力向上効果を検証することも有効な手法の一つと考えられる。これらの手法の相補的な進展によって Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力機構に対する理解がより深まることが期待される。

#### 参考文献：

- [1] Y. Matsuura, J. Hoshijima, and R. Ishii, *J. Magn. Magn. Mater.*, **336**, 88 (2013).
- [2] T. Maki *et al.*, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **42**, 24 (2018).
- [3] T. Maki *et al.*, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **42**, 20 (2018).
- [4] Y. Kotani *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **25**, 1444 (2018).