

Nd-Fe-B磁石の保磁力改善に向けた解析技術とDyレス磁石の開発

山本 浩之
Yamamoto Hiroyuki

北川 功
Kitagawa Isao

孝橋 照生
Kohashi Teruo

菅原 昭
Sugawara Akira

西内 武司
Nishiuchi Takeshi

日立グループは、省エネルギー・環境低負荷の社会を支えるNd-Fe-B磁石の高性能化に取り組んでいる。先端計測による磁石内組織の磁性評価と、シミュレーションによる磁化反転挙動の解析技術を融合し、磁石の重要な性能指標である保磁力の支配要因を解析した。解析により、

組織内における粒界相の性質が保磁力に強く影響することを見出した。日立金属は、粒界相に着目した材料開発を進め、希少元素であるDyの使用量を大幅に削減した新規Nd-Fe-B製品シリーズ「NEOMAX Low Dy Series」を開発し、市場投入を開始した。

1. はじめに

Nd(ネオジウム)-Fe(鉄)-B(ホウ素)焼結磁石(以下、「Nd-Fe-B磁石」と記す。)は、実用化されている永久磁石の中で最も強力な磁石であり、情報機器、家電製品、電気自動車(EV: Electric Vehicle)や社会インフラを支える産業用モータなど幅広い製品に用いられている¹⁾([図1](#)参照)。近年、省エネルギー・環境低負荷型社会の実現に向けた流れの中で、特にハイブリッド自動車(HEV: Hybrid Electric Vehicle)や電気自動車の駆動モータに用いるNd-Fe-B磁石の需要が拡大している。

HEVやEV用途の磁石においては、強い磁力を発生する高い「残留磁束密度」を維持しつつ、外部磁場に対する安定性の指標「保磁力」を向上することが重要課題である。保磁力の向上には希少元素であるDy(ディスプロシウム)の添加が有効であるが、Dyは供給の安定性と価格変動の観点から調達リスクが大きい。そのため、Dyの使用量を削減しても高保磁力が得られる技術の開発が急務となっている。

日立製作所研究開発グループは、磁石事業を展開する日立金属株式会社と連携し、高性能Nd-Fe-B磁石の研究開発を進めている。Dyに依存しない高保磁力磁石の開発には、保磁力を決定づける支配要因の解明が極めて重要である。本稿では、保磁力機構の解明を目的とした計測・シミュレーション融合による磁石解析技術、および日立金属が新規に開発したDyレスNd-Fe-B磁石について述べる。

2. Nd-Fe-B磁石の組織と磁気特性

前述の残留磁束密度や保磁力といった磁石の特性は、磁石内部の微細組織と密接に関わる。Nd-Fe-B磁石の組織と磁気特性の模式図を[図2](#)に示す。Nd-Fe-B磁石は多数のNd-Fe-B結晶粒からなる多結晶組織であり、各結晶粒の間は厚さ数ナノメートルの粒界相で隔てられる。それぞれの結晶粒が磁化を有し、全体として一方向に磁束を発生する。同図(b)に、磁石に外部から磁場を印加した際の磁化の変化を示す。まず、外部磁場ゼロにおいて磁石が発生



図1 | Nd-Fe-B磁石製品¹⁾

Nd(ネオジウム)-Fe(鉄)-B(ホウ素)焼結磁石は、用途に応じてさまざまな形状、サイズの製品がラインアップされている。

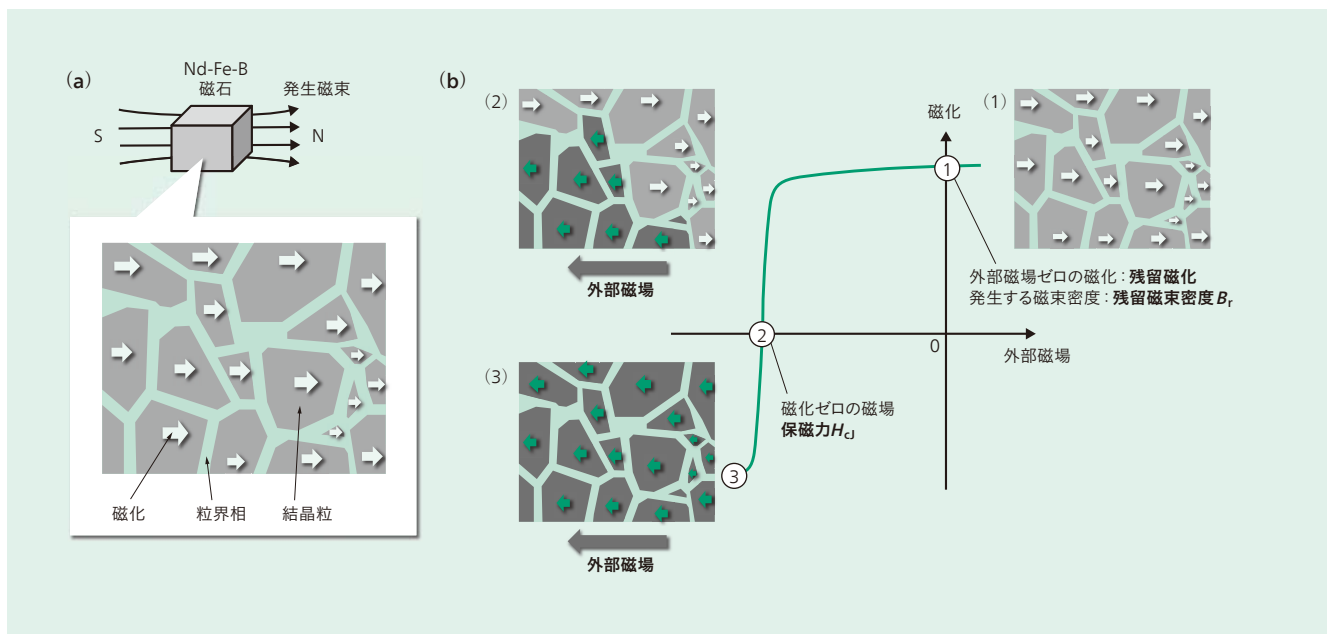


図2 | Nd-Fe-B磁石の内部組織および磁気特性の模式図

(a) 磁石は数マイクロメートルの結晶粒の集合体であり、各粒子が磁化を有する。(b) 外部磁場の印加によって磁石粒子の磁化が反転し、保磁力を超えた磁場で極性が逆転する。

する磁束の密度が残留磁束密度 B_r であり [同図 (1) 参照]、これはこのときの磁化 (残留磁化) の大きさと等しい。外部磁場を印加すると磁石内部の磁化方向が部分的に反転し [同図 (1) → (2) 参照]、最終的に磁石内の全磁化が反転する [同図 (3) 参照]。磁石内の半分の磁化が反転し、正味の磁化がゼロになる際の外部磁場の絶対値が保磁力 H_c である [同図 (2) の状態]。すなわち、保磁力とは磁化反転の外部磁場に対する耐性を示す指標であり、特に HEV や EV 用途には高い保磁力が求められる。

保磁力は磁石組織内の複数要因と関連し、その発現機構はいまだ明確でない。保磁力支配要因の解明には、(1) 単一粒子の磁化反転挙動、(2) 粒子間を介した磁化反転の伝播 (ば) 挙動のそれぞれについて理解が必要である。その解析結果について以下に述べる。

3. 単一粒子の磁化反転計測

磁性体粒子の理想的な保磁力は、磁性体粒子内の磁化が一斉回転する場合において得られ、それは材料固有の異方性磁場に相当する (Nd-Fe-B では 5.7 MA/m)。しかし、実際の Nd-Fe-B 磁石の保磁力はその 2~3 割にしか満たない。また、磁石内の結晶粒子サイズは、理論上の一斉磁化回転可能な粒子サイズに比べてはるかに大きい。これらから、磁石内粒子の磁化反転は一斉磁化回転型ではなく、複数の磁区 (磁化方向が同一方向を向く領域) が発生し、その境界 (磁壁) が粒内を移動して全体が反転する機構と予想されるが、それを確認した直接的な観測はこれまでなかった。

そこで本研究では、単一結晶粒の磁化反転を直接観測す

る実験を行った。磁石内の結晶粒と同等サイズの微小粒を測定する手法として、X線磁気顕微鏡を用いた。実験方法を図3に示す。まず、同図 (a) に示すように磁石中の粒子と同等サイズの円柱形 (直径 $6 \mu\text{m}$ 、高さ $6 \mu\text{m}$) の単結晶 Nd-Fe-B 微小片を作製し、W (タングステン) 製シャフトの上に固定し、上部に W キャップ層を形成した。この Nd-Fe-B 微小片は、収束イオンビーム加工を用いたマイクロサンプリング法によって単結晶試料から摘出した。この

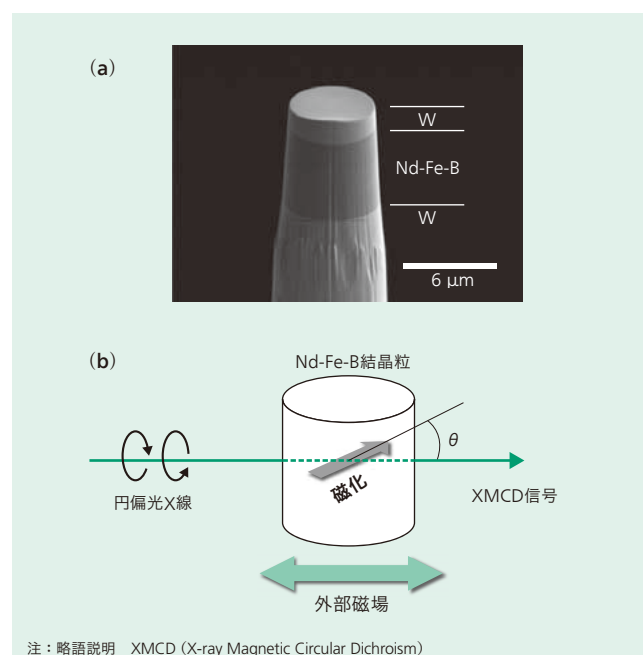


図3 | 微小Nd-Fe-B結晶粒の磁化反転測定方法

(a) 試料の電子顕微鏡像を示す。(b) 円偏光X線をNd-Fe-B結晶粒に照射し、磁化との相互作用によって得られるXMCD信号から試料の磁化を検出する。磁場掃引による測定で磁化曲線が得られる。

試料を大型放射光施設 SPring-8 の産業用専用ビームライン BL16XU に設置された X 線磁気顕微鏡によって測定した。この測定法は、XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism : X 線磁気円二色性) 原理に基づく。円偏光した X 線を磁性体に照射すると、X 線と磁化との相互作用により、円偏光の左回りと右回りで X 線の吸収量に差が生まれる。この吸収量の差 (XMCD 強度) は、入射する X 線と磁性体の磁化との相対角度によって変化する。同図 (b) に示すように、外部磁場を掃引しつつ XMCD 強度を測ると外部磁場による磁化の変化を測定でき、図 2 (b) で示した磁化曲線が得られる。さらに、試料を回転させ、磁化の方向を磁場印加方向から傾けて磁化曲線の印加磁場角度依存性を測定すると、そこから磁化反転機構の種別を判断できる。

実験で得られた磁化曲線の印加磁場角度による変化を図 4 に示す。外部磁場と磁化の角度が大きくなるにつれて反転磁場 (保磁力) が増大し、外部磁場ゼロにおける XMCD 強度 (残留磁化) が減少する。これは、Nd-Fe-B 結晶粒の磁化反転が一斉回転型ではなく、典型的な磁壁移動型の反転機構であることを意味する。さらに、磁化反転中の磁区形成の様子を表したのが図 5 の磁化曲線と XMCD 信号から求めた磁化マップである。マップの色は磁化の方向を示している。磁化が + 方向にそろった初期状態 [同図 (c) 参照] から出発して、印加磁場を増大すると徐々に内

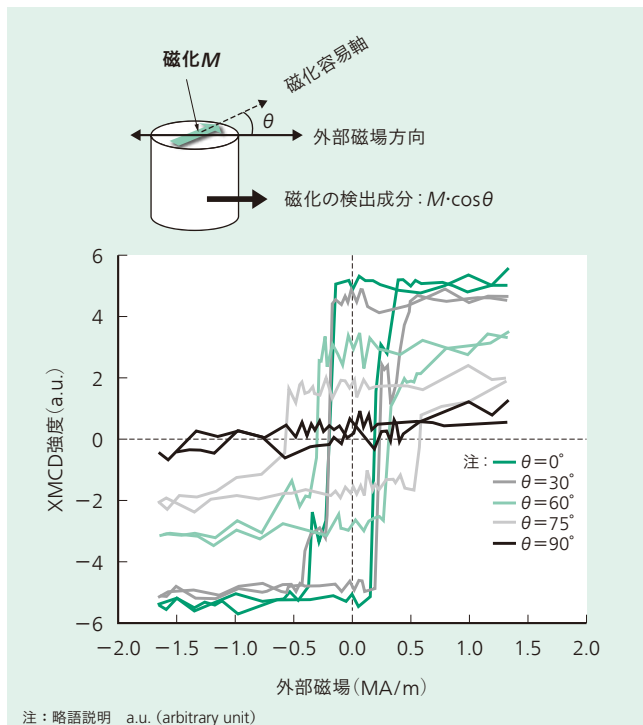


図 4 | 微小 Nd-Fe-B 結晶粒の磁化曲線における印加磁場角度依存性

縦軸の XMCD 強度は磁化の大きさに対応する。磁化容易軸方向に対する印加磁場方向の角度 θ を変化させ、磁化曲線を測定した。 θ の増大で磁化の検出成分が減少して保磁力が増大する傾向は、結晶粒内の磁化反転機構が一斉回転型ではなく磁壁移動型であることを示す。

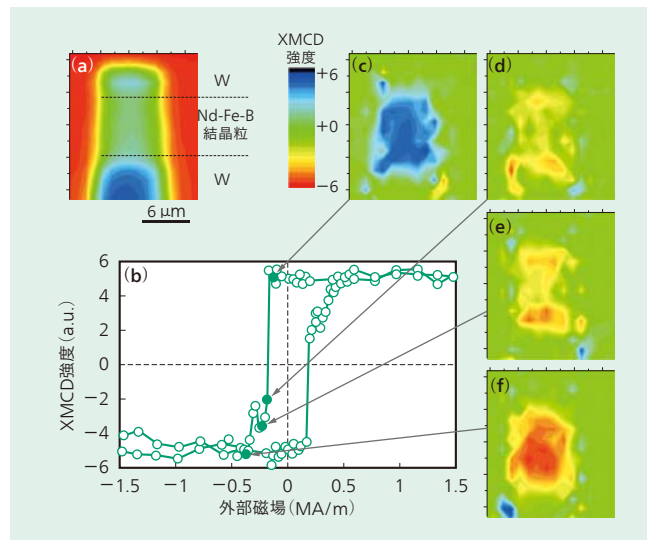


図 5 | 微小 Nd-Fe-B 結晶粒の磁化反転中の磁化マップ

外部磁場を印加して Nd-Fe-B 結晶粒が磁化反転する様子を磁化のマップングで観察した。(a) に材料に依存する X 線吸収量の違いを色の变化で可視化した像を示す。(b) の磁化曲線、(c)・(d)・(e)・(f) の磁化マップより、反転中の磁化変化が一様ではなく結晶粒内で部分的に発生する様子を捉えた。

部の磁化分布が変化し、反転が一様でなく部分的に発生している様子が分かる [同図 (d) → (e) → (f) 参照]。以上の結果から、磁石内の Nd-Fe-B 結晶粒における磁化反転が一斉回転型ではなく、磁壁移動機構に従うことを直接的な観測によって明らかにした。

4. 粒界相の特性と磁化反転の関連

4.1 粒界相の磁化評価

磁石全体の磁化反転は各結晶粒単体の磁化反転だけでなく、結晶粒間をまたいだ磁化反転の伝播にも左右される。それに強く影響するのが粒界相の性質と予想される。最近の研究から、粒界相は Fe を含む強磁性相である可能性が指摘され²⁾、その磁性が注目されていた。そこで、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 (Scanning Electron Microscope) を用いて、粒界相における磁性の直接計測を行った³⁾。スピン SEM による測定方法を図 6 に示す。まず、超高真空チャンバ内において Nd-Fe-B 磁石試料を機械的に破断する。その際、大部分の領域は粒界部分で優先的に破断するため、図示したように残った試料片の表面には粒界相が露出する。その表面に電子線を照射すると、粒界相内部で発生した二次電子は粒界相の磁性 (スピン偏極) 情報を保持する。それをスピン検出器で検出することで粒界相の磁化の値を定量的に評価できる。

スピン SEM を用いた Nd-Fe-B 磁石の粒界相の磁化測定結果を図 7 に示す。この測定では、破断した表面を Ar (アルゴン) イオンでミリングしながら磁化を測定した。同図の測定結果に示すように、破断直後 (ミリング 0 nm) のス

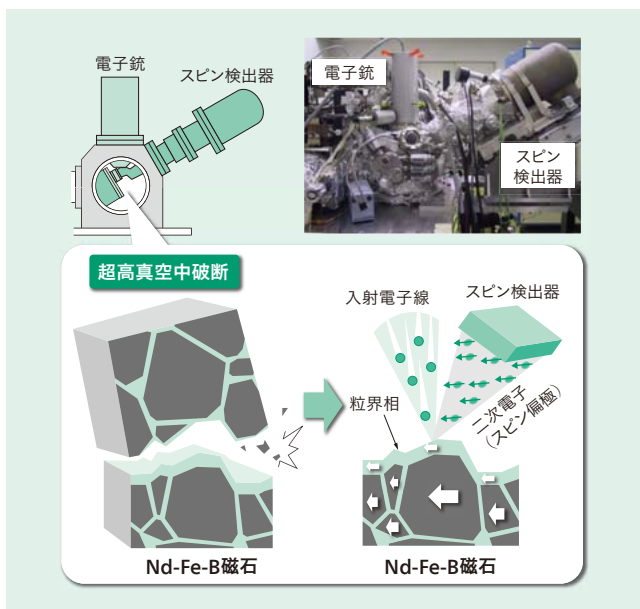


図6 | スピンSEMによる粒界相の磁化測定方法

スピンSEM (Scanning Electron Microscope) を用いた測定方法を示す。磁石試料を超高真空中で破断し、表面に露出した粒界相に電子線を入射することで、発生した二次電子のスピンの偏極を検出して粒界相の磁化を測定する。

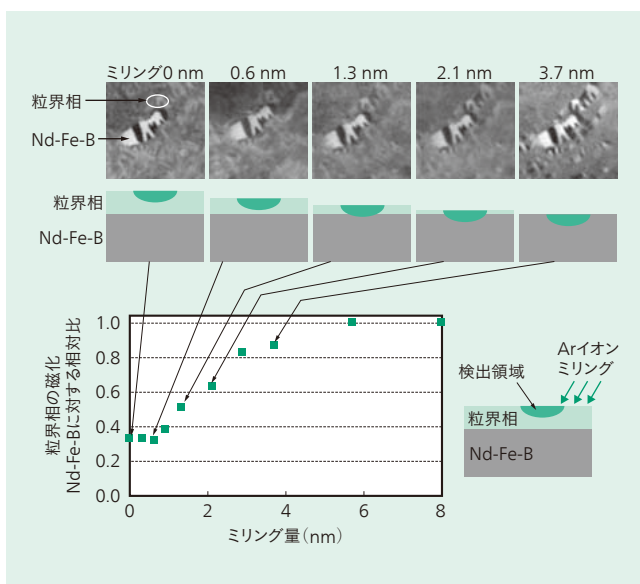


図7 | スピンSEMによる粒界相の磁化測定結果

表面に露出した粒界相をミリングしていくと徐々に下地のNd-Fe-Bが現れ、磁区のコントラストが明瞭になり、検出される磁化の値が変化する。ミリング開始～初期段階で測定される値が粒界相の磁化を表し、Nd-Fe-Bの37%に相当する。

ピンSEM像では、Nd-Fe-B結晶粒が露出した箇所では黒と白の磁区模様が見える一方、粒界相と示した領域は薄いコントラストの像として確認される。ミリング量が増えるに従い、粒界相領域に徐々に黒白の明瞭なコントラストが表れる。これは、表面を被覆していた粒界相が徐々に削られ、最終的にその下のNd-Fe-Bが露出したことを意味する。この変化を粒界相領域（破断直後は粒界相が被覆していた領域）の磁化としてプロットしたものが下段のグラフである。破断直後からミリング初期（ミリング量0～1 nm）での磁化は一定であり、これが粒界相由来の磁化に

相当する。その磁化の値はNd-Fe-Bの37%に及ぶことが分かった。以上の結果から、一般的なNd-Fe-B磁石の粒界相は磁化を有する強磁性体であることが明らかになった。このような強磁性の粒界相は、Nd-Fe-B結晶粒どうしの磁気結合を強め、結晶粒をまたいだ磁化反転の伝播を促進することで保磁力の低下要因になりうる。

4.2 磁化反転のシミュレーション解析

粒界相の性質が磁化反転に及ぼす影響を系統的に調べるには、磁化反転のシミュレーション解析が有用である。当研究チームでは、磁化のダイナミクスを解析するツールとして、マイクロマグネティクス理論に基づくシミュレーション解析技術を開発してきた。この解析法は、LLG (Landau-Lifshitz-Gilbert) 方程式に基づいて磁場中の磁化の動きを計算することからLLGシミュレーションと称される。本解析においては、粒界相の性質を変えた場合の磁化反転の違いを計算し、比較した。

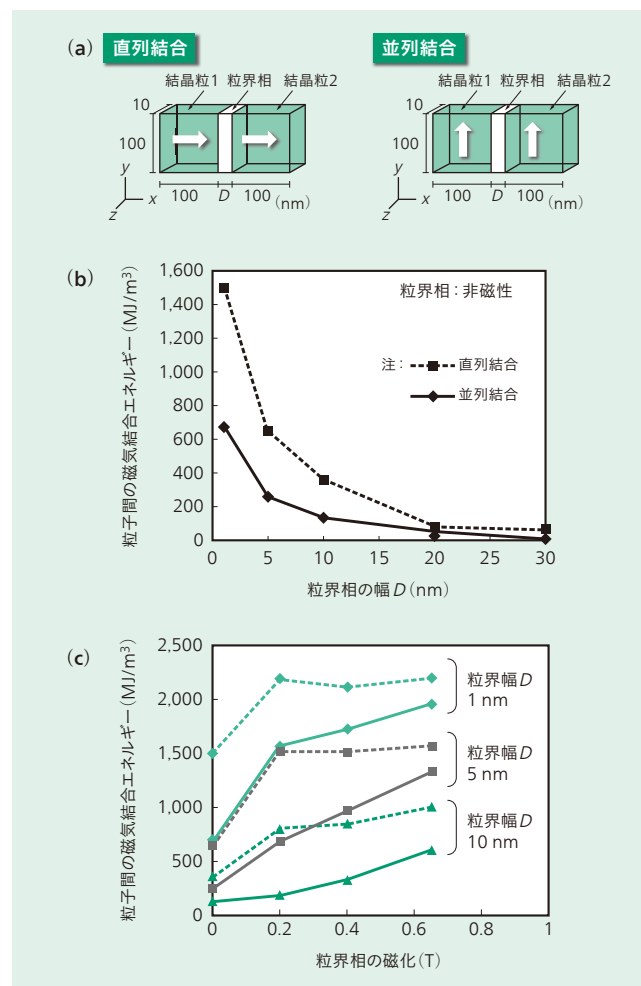


図8 | 二粒子モデルにおける粒界相を介した磁気結合の計算結果

(a) 磁化の方向に対して垂直な面（直列結合）と平行な面（並列結合）において粒界相を介した磁気結合を計算するモデルを示す。(b) は粒界相の幅が薄い場合、(c) は粒界相の磁化が大きい場合でそれぞれ粒子間の磁気結合強度が増大する。なお、グラフ中の点線は直列結合、実線は並列結合での計算結果を表す。

初めに、2つのNd-Fe-B結晶粒の間に粒界相が配置される二粒子モデルを仮定し、粒界相の幅や磁化の大きさによって結晶粒どうしの磁気結合の強弱がどう変化するかを調べた。図8(a)に示すように、結晶粒の磁化方向に対して垂直な面(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を計算した。計算結果を同図(b),(c)に示す。同図(b)に示すように、粒界相の幅によって粒子間の磁気結合が変化し、薄い粒界相ほど磁気結合が増大する。また、同図(c)に示すように、粒界相の磁化が増加すると粒子間の磁気結合が増大する傾向が分かる。粒子間の磁気結合が強いと、一方の粒子が磁化反転した際にそれが隣の粒子にまで容易に伝播する。すなわち、磁石全体の磁化反転が促進され、保磁力の低下を招くことを示唆する。

それを検証するため、複数の磁石粒子から成る三次元モデルを用意し、粒界相の性質による磁化反転の伝播の違いを調べた。図9は4つの結晶粒において、磁化が異なる二種類の粒界相を導入したときの磁化反転の様子を示した計算結果である。粒界相Aは磁化がない非磁性の粒界、粒界相Bは0.65 Tの磁化(Nd-Fe-Bの40%)を有する粒界であり、幅はいずれも3 nmとした。図中の色は磁化の方向を示しており、赤が右向きの磁化、青が左向きの磁化を表す。なお、このモデルでは4つの粒子は真空中に配置されているわけではなく、図示はしていないがその周囲はすべて磁石粒子に取り囲まれている。つまり、実際の磁石内部の状況を模擬したモデル計算である。同図に示すように、外部磁場が小さい場合(-2.5 MA/m)は全領域の磁化はすべて右を向いているが、磁場強度を増大させると粒子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。粒子内で左向き、右向きの2つの磁区が共存して

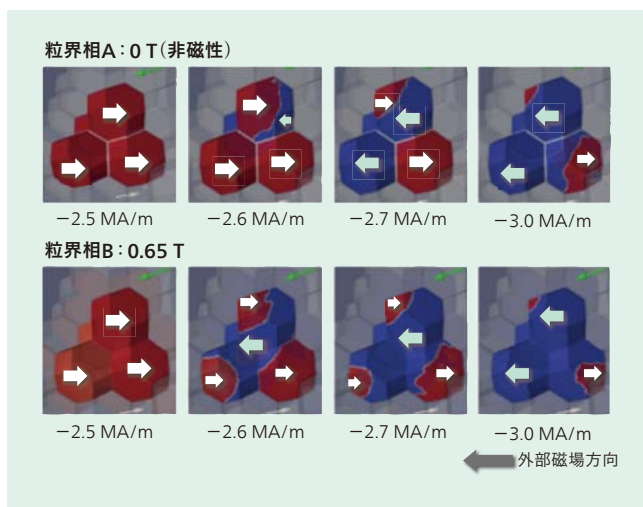


図9 四粒子モデルにおける磁化反転過程の計算結果
外部磁場の増加に伴い、磁化反転領域(青色：左矢印)が拡大する。磁化を有する粒界相Bのほうが非磁性の粒界相Aに比べて磁化反転の進行が速い。

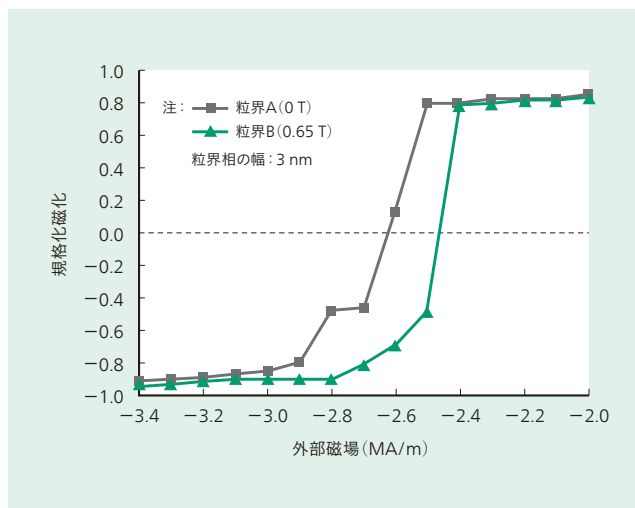


図10 四粒子モデルにおける磁化曲線の計算結果
磁化を有する粒界相Bのほうが非磁性の粒界相Aに比べてより小さい外部磁場で磁化反転が生じ、保磁力が低下する。

その境界(磁壁)が移動する挙動は、前述した単一結晶粒の磁化反転計測の実験結果と矛盾しない。粒界相AとBのケースを比較すると、磁化を有する粒界相Bでは磁化反転が容易に進行する様子が分かる。

これらの磁化反転の状況を磁化曲線で表した結果を図10に示す。縦軸は四粒子モデルの全磁化を合計し、Nd-Fe-Bの飽和磁化で規格化した値である。図9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表す。粒界相Bのケースでは粒界相Aのケースに比べて、トータル磁化がゼロになる磁場、すなわち保磁力が小さいことが分かる。

以上、スピンSEMによる粒界相の磁化評価およびLLGシミュレーションの解析結果から、一般的なNd-Fe-B磁石の粒界相は磁化を有し、それが保磁力を低下させている要因であると分かった。さらに、LLGシミュレーション解析から、粒界相の磁化の低減と粒界相の幅の拡大が保磁力の向上に有効であると明らかにした。

5. Dyレス磁石の開発⁴⁾

日立金属は、保磁力の向上に大きく影響する粒界相に着目し、これまで検討されてこなかった組成領域や添加元素の探索に加えて、製造条件などの適正化を行うことで、Dy含有量の大幅な削減に成功した。

開発材は、「NEOMAX Low Dy Series」としてNMX-46Fから35F材までをラインアップし、2014年4月に市場投入され、採用が拡大している。これらは、従来材(NMX-50 Series)と残留磁束密度(B_r)、保磁力(H_j)が同等で、磁石全体の質量に対するDyの質量比(以下、「mass%」と記す。)を大幅に低減できる(図11参照)。例えば、46F材はDyを約2 mass%含む従来材と同等の特性をDyフリーで

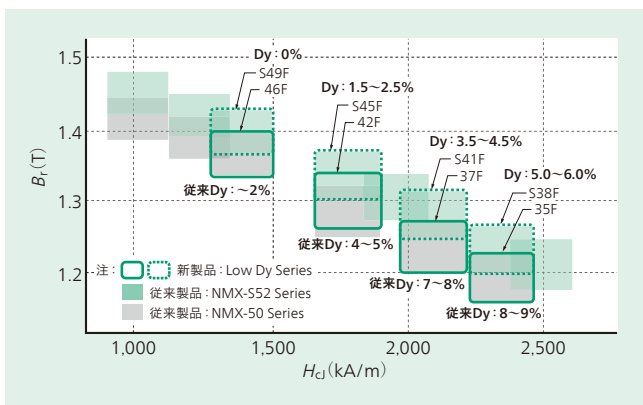


図11 | DyレスNd-Fe-B磁石の特性マップ⁴⁾
 高性能を維持しつつDy使用量を大幅に削減した製品を開発した。

実現できる。日立金属は、従来の高性能グレード材 NMX-S52 Series においても同様の省Dy材 (NMX-S49F から S38F 材) を開発し、2015年度から量産を開始した。

6. おわりに

Nd-Fe-Bをはじめとする永久磁石材は、日立が展開する社会インフラ事業を支えるために必要不可欠な材料である。このような材料開発には、材料学的知見や経験の蓄積に基づく着実な材料探索とプロセス開発が極めて重要であることは言うまでもないが、昨今の競争激化の状況においては、本稿で紹介したような、性能を支配する事象の解析によって特性改善指針を導出し、材料設計に反映させるアプローチもますます必要になってくると考える。研究開発グループでは、これまで培ってきた材料分析、磁性計測、シミュレーションを連携させた解析技術をさらに発展させ、引き続き日立グループの材料開発に貢献していきたい。

参考文献など

- 1) 日立金属：ネオジム・鉄・ボロン系焼結磁石 NEOMAX, https://www.hitachi-metals.co.jp/products/auto/el/p0_7.html
- 2) H. Sepehri-Amin, et al. : Grain boundary and interface chemistry of an Nd-Fe-B-based sintered magnet, Acta Materialia, 60, 3, 819-830 (2012.2)
- 3) T. Kohashi, et al. : Magnetism in grain-boundary phase of a NdFeB sintered magnet studied by spin-polarized scanning electron microscopy, Applied Physics Letters, 104, 232408 (2014)
- 4) Nd-Fe-B焼結磁石 Low Dy Series, 日立金属技報, 31, 48 (2015)

執筆者紹介



山本 浩之
 日立製作所 研究開発グループ
 エレクトロニクスイノベーションセンタ ナノプロセス研究部 所属
 現在、磁石材料の分析に従事
 博士(工学)
 日本磁気学会会員、応用物理学会会員



北川 功
 日立製作所 研究開発グループ
 エレクトロニクスイノベーションセンタ ナノプロセス研究部 所属
 現在、磁石材料のシミュレーション解析に従事
 博士(理学)
 日本金属学会会員、応用物理学会会員



孝橋 照生
 日立製作所 研究開発グループ
 エレクトロニクスイノベーションセンタ ナノプロセス研究部 所属
 現在、磁石材料のスピンSEM分析に従事
 博士(理学)
 日本金属学会会員、日本磁気学会会員、日本顕微鏡学会会員



菅原 昭
 日立製作所 研究開発グループ 基礎研究センタ P1プロジェクト 所属
 現在、電子顕微鏡や放射光を用いた材料分析に従事
 博士(工学)
 日本金属学会会員、応用物理学会会員



西内 武司
 日立金属株式会社 磁性材料カンパニー 磁性材料研究所 所属
 現在、磁石材料の研究開発に従事
 博士(工学)
 日本金属学会会員、日本磁気学会会員、電気学会会員、
 粉体粉末冶金協会会員、日本陽電子科学学会会員