

高磁場軟 X 線 MCD によるネオジム磁石結晶粒界の選択的磁気構造解析 Magnetic properties of Nd-Fe-B based magnets near grain boundary observed with a high magnetic field soft x-ray MCD technique

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

^a日立金属(株), ^b(財)高輝度光科学研究センター, ^c東北大学
^aHirachi Metals, Ltd., ^bJapan Synchrotron Radiation Research Institute, ^cTohoku University

Nd-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ため、超高真空下で破断した Nd-Fe-B-Cu 磁石断面に露出した粒界物質について軟 X 線共鳴吸収の磁気円二色性を用いて Fe と Nd の磁化過程を 21T を超えるパルス強磁界下において測定することに成功した。イオンスパッタにより 2 粒子粒界に偏析した Cu を含む層を除去できることを確認し、磁化困難方向の磁化曲線から、スパッタ後にわずかながら結晶磁気異方性が低下した成分が現れることを見出した。

キーワード： 磁石材料、保磁力、粒界相、表面敏感磁気測定、パルス磁界、XMCD

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[1]に対処し、飛躍的な省 Dy 化技術を開発するためには、現状では異方性磁界の 20%に満たない保磁力の低下要因を明確にし、異方性磁界増強のために添加される Dy の使用を抑制する技術開発が必要である。焼結 Nd-Fe-B 系磁石の保磁力発現機構は本系磁石材料の黎明期から一貫して非磁性の Nd リッチ粒界相が主相 Nd₂Fe₁₄B の結晶粒を膜状に覆い尽くして主相結晶粒間の磁気結合を遮断し、各結晶粒表面近傍の結晶磁気異方性が低下した表面欠陥層における逆磁区核の生成磁界が保磁力の大きさを決定づけていると考えられてきた[2]。

ところが最近 Li らがアトムプローブ分析による焼結 Nd-Fe-B 系磁石材料における結晶粒界相の組成分析に成功し[3, 4]、粒界相は Fe および Co を合計 70%程度含有することから強磁性物質であるかも知れないという可能性が示された。もしもそうであるなら、Nd-Fe-B 焼結磁石の保磁力発現機構に関する考え方を根底から見直す必要があり、高保磁力化へのアプローチにも当然大きな変更が必要となる。そこで、本研究で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)を利用する検討を 2010B 期に開始[5]し、2011A 期の課題として以下の 2 項目を設定して超高真空測定チャンバ内で破断した Nd-Fe-B 系試料に対して測定を遂行した。

(1) 粒界に偏析することが明らかにされている[3, 4]Cu の軟 X 線 MCD 強度を指標としたネオンイオンスパッタによる粒界物質層と磁石母相物質との識別

(2) 磁化容易方向に配向成形した磁石試料についての、パルス高磁界を用いた磁化困難方向の軟 X 線 MCD による元素選択的磁化曲線測定、および測定結果に基づく粒界近傍物質の磁性、特に異方性磁界の評価

実験：

0.1 原子パーセントの Cu を含む Nd-Fe-B 系異方性焼結磁石試料を作製し、およそ 2mm×2mm×15mm の長手が磁化容易方向のものと同磁化困難方向の 2 種類の棒状試料を準備した。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、棒状試料の長手方向に平行に X 線を入射して XAS(X-ray absorption spectroscopy)測定を Cu, Fe, Nd について、

MCD 測定を Fe および Nd について全電子収量法により行った（全て室温）。破断面に存在する粒界物質の XMCD に対する寄与を段階的に変化させる目的でネオンガス圧力 3×10^{-3} Pa, 加速電圧 0.3 kV でイオンスパッタによる表面除去と Cu の吸収強度測定とを繰り返し行い、粒界層除去に必要なスパッタ時間を割り出した後、別試料を用いてスパッタ前後の MCD を測定した。パルス強磁場 XMCD 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。

結果および考察：

図 1 に磁化容易方向（無着磁）における 924eV から 942eV の XAS のスパッタ時間依存性を示す。Pr₆O₁₁、CuO などの参照物質における XAS との比較から、929.36eV のピークは原料中の不純物 Pr の M₅ 共鳴吸収、933.26eV のピークが Cu L₃ 吸収に対応すると考えられる。スパッタ時間とともに Cu の吸収強度が減少しており、スパッタにより粒界層厚が減少するという予測と一致する。Cu の L₃ 吸収強度はスパッタ時間 40 分までは急速に減少するが、それ以降は減少の速度が緩やかになることから、約 30 分のスパッタで 2 粒子粒界部分の粒界層がほぼ除去でき、かつ、主相粒表面へのスパッタリングの影響を避けることができると判断した。ただし、この時点以降も粒界 3 重点の μm サイズの Nd リッチ相に含まれる Cu の寄与が残存していると考えられる。また、参照物質(NdCu)における XAS と比較することにより、粒界層に偏析した Cu の XAS 感度深さ内の平均濃度は配合量の 10 倍近くに濃縮されていると見積もられた。

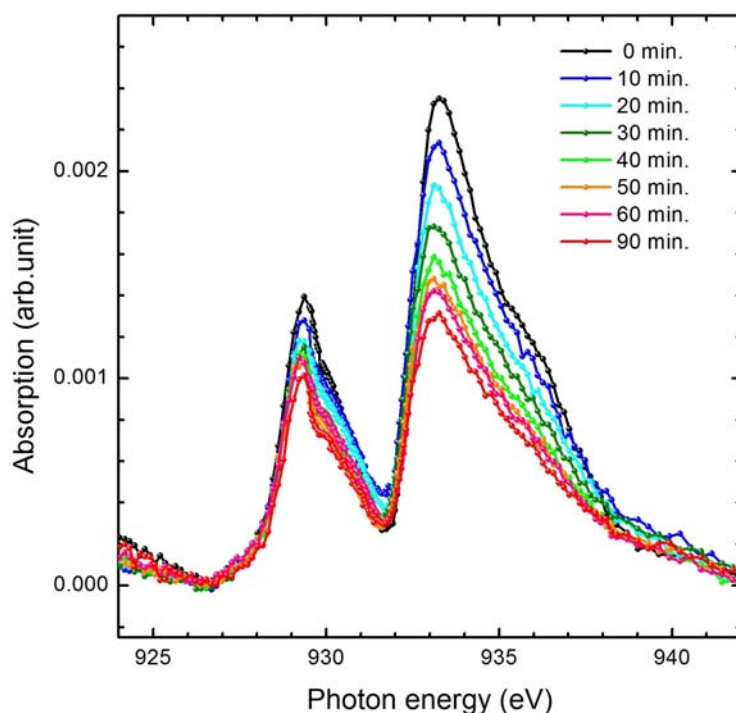


図 1 Cu-L₃ 吸収端近傍の XAS ピークのスパッタ時間依存性

図 2 に磁化容易方向および磁化困難方向における Fe-L₃ 吸収端と Nd-M₃ 吸収端の XMCD による磁化曲線をスパッタ前(as-fractured)と 30 分スパッタ後(30min. sputtered)について比較して示す。パルス磁界の立ち上がり速度と減少速度が大幅に異なるが、本図ではデータを 0.25T ごとに平均化処理して示した。スパッタ前は困難方向の磁化曲線が約 8T で飽和し、室温での Nd₂Fe₁₄B 化合物の異方性磁界と一致する。Fe については、スパッタ後は困難方向の磁化曲線の飽和値はスパッタ前とほぼ一致し、3T までの低磁界での磁化の立ち上がりがスパッタ前よりも大きくなり、磁化曲線が膨らんでいる。このことから、スパッタを施すことにより、磁氣的に軟化した相または領域が生成したことが示唆される。スパッタ後の磁化曲線は MCD 強度の絶対値が磁化容易方向と困難方向で一致しないという不自然な点があるが、原因はまだ分かっていない。また、Nd の磁化曲線だけが高磁界帯磁率が非常に大きいという興味深い特徴を示すことが分かった。

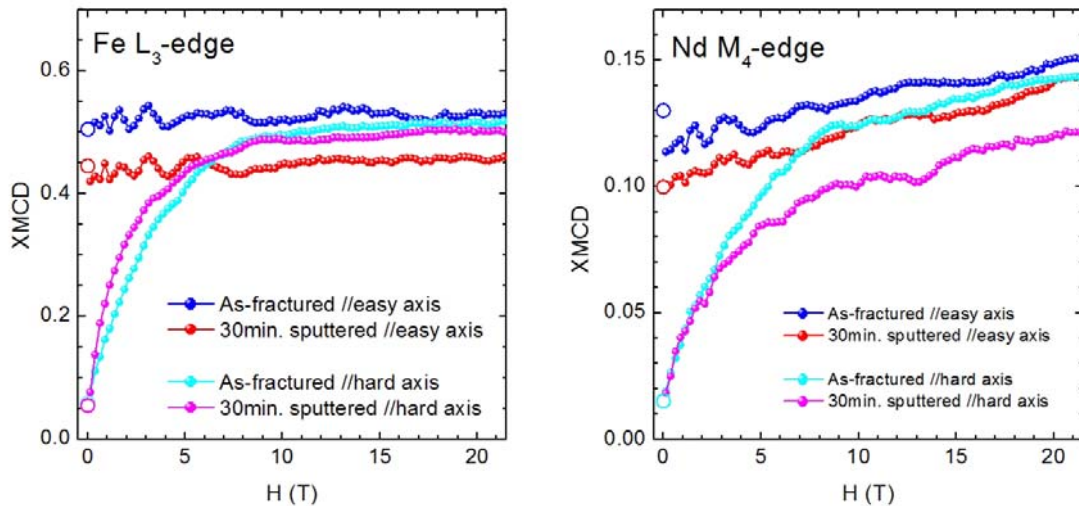


図2 磁化容易方向(easy)と困難方向(hard)の Fe と Nd の XMCD 磁化カーブ

今回の実験では、真空破断状態で破断面に露出したと考えられる Nd に富み Cu が配合濃度の約 10 倍に濃化した粒界物質の磁性を評価することを試みたが、その磁気異方性磁界が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のバルク体に対して報告されている値とほぼ一致したことから、測定結果に対して次の二つの可能性が考えられる。すなわち、

- (1) 粒界物質は主相とほぼ同じ磁性を示す。または、
- (2) 粒界物質は常磁性で MCD により測定された磁化曲線は 1nm 程度の薄さの粒界物質で覆われた主相表層部の磁化曲線に対応する。

また、破断面をネオンイオンによるスパッタリングで除去した後に困難軸の磁化曲線が僅かながら磁氣的に軟化した成分を示したことから、次の 3 つの可能性が考えられる。すなわち、

- (i) 主相表層部の異方性磁界が粒界物質の除去により低下した。
- (ii) 粒界物質が除去された後にスパッタリングにより主相表層部の異方性磁界が低下した。
- (iii) 粒界物質からの Nd や Cu の選択的スパッタリングの結果、フリーの Fe が生成し低磁化・低磁気異方性の物質として表面に堆積した。

ただし、(ii)についてはスパッタリング時間をこのようなことが起こりにくいように設定したので、可能性は低いと考えている。

また、Nd の高磁界帯磁率が異常に大きい原因については、

- (a) 表層付近だけ Nd に働く分子磁界が大きく低下している(100T 以下)。
- (b) 表層付近だけ Nd の磁気モーメントがコリニアな配置からずれている。

などの可能性が考えられる。

上記の複数の可能性についてはスパッタリングが材料に与える影響をさらに慎重に判断するための実験が必要であり、現在、その実施を検討している。また、この点に関して、磁化容易方向の Nd と Cu の吸収強度が異常に低くなっているという測定結果が得られており、試料の残留磁化がスパッタリング効率に与える効果の存在を示唆している。

今後の課題：

軟 X 線 MCD を用いてハード磁性材料の磁化困難方向の磁化曲線を異方性磁界の数倍に当たる 21.3T の高磁界まで測定することに成功した。これは世界初の成果と思われる。粒界破断が優先的破断機構である Nd-Fe-B 系焼結磁石試料の破断面に残留した粒界物質をネオンイオンスパッタにより除去すると主相表層部に磁氣的に軟化した成分が生成することが示唆された。この現象に関するスパッタリングの効果を判断するための実験が今後必要と考えられる。

参考文献：

- [1] 例えば Metal Research Bureau; <http://mrb.ne.jp/index.html>
- [2] 例えば M. Sagawa, S. Hirose, H. Yamamoto, S. Fujimura, Y. Matsuura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 785 (1987).
- [3] W. F. Li, T. Ohkubo, T. Akiya, H. Kato, K. Hono, *J. Mater. Res.* **24**, 413 (2009).
- [4] W. F. Li, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, N. Hase, K. Hono, *Acta Mater.* **59**, 3061 (2011).
- [5] 2010B1783 利用報告書.