

## 技術論文



Technical Paper

## Dy フリー熱間加工磁石の磁区構造

日置敬子\*<sup>1</sup>, 森田敏之\*<sup>2</sup>, 服部 篤\*<sup>3</sup>, 入山恭彦\*<sup>2</sup>

## Magnetic Domain Observation of Hot-deformed Dy-free Nd-Fe-B Magnets

Keiko Hioki, Toshiyuki Morita, Atsushi Hattori, and Takahiko Iriyama

## Synopsis

Hot-deformed Nd-Fe-B magnets are an attractive material for obtaining relatively high coercivity and heat resistance without using heavy-rare earth elements such as Dy and Tb, because of their fine microstructure (grain size: 100-500 nm). To further improve their coercivity and heat resistance, it is important to observe their microstructures and magnetic domain structures in various states to understand their influence on magnetic properties. As the first step, the magnetic domain structures in the thermally demagnetized state and during the magnetization and demagnetization processes were observed from two directions (c-plane and almost parallel to c-axis plane). From these results, a three dimensional model of magnetic domain structure and the change of magnetic domain structures during the magnetization process could be presented.

## 1. はじめに

ネオジム系磁石は、現在工業生産されている磁石の中で最大磁力を持ち<sup>1)</sup>、構成元素として比較的廉価な Fe を 70 wt.% 程度含有しているため、コストパフォーマンスがよい。そのため、発明以来その使用用途は家電、OA 機器など多岐に亘り、われわれの身近に広く普及している。近年は、クリーンエネルギー製品分野、特に自動車産業を中心にそれらの需要は急激に増加している。国内で生産量が拡大しつつあるハイブリッド車 (Hybrid Electric Vehicle (HEV)) の駆動用モータに搭載される磁石材料には、高温・反磁場下での使用を想定して高保磁力が要求されているが、それと同時に、資源の希少性・偏在性の観点から、保磁力向上に有効な重希土類元素<sup>2)</sup>の使用量を削減することも望まれている。重希土類を使用せずに保磁力を改善するには、一般的には結晶粒径が

微細であること<sup>3), 4)</sup>、結晶粒を磁氣的に孤立させることが有効であると言われている<sup>5)~9)</sup>。

本稿で紹介する熱間加工磁石の特徴は、ほぼ単磁区結晶粒と同サイズの結晶粒 (~0.3 μm)<sup>10), 11)</sup> から構成された微細組織を持つことである。室温の磁気特性は、一般的な焼結磁石と同等程度であるが、重希土類フリー組成においては、耐熱性の指標となる保磁力の温度係数は焼結磁石よりも優位である<sup>12)</sup>。しかし、その機構については微細な組織に起因していることが報告されているものの<sup>13), 14)</sup>、全容が解明されているとは言えない。そのため、熱間加工磁石の組織を活かした高特性化を進めるためには、様々な条件下での組織および磁区構造の変化と、保磁力の関係を理解することが有効と考えられる。

本稿で我々が報告する熱間加工磁石の磁区構造は、これまでも観察され、そしてその保磁力機構について議論されてきた<sup>15)~19)</sup>。特にその組成・組織と磁壁移動の容

2016年3月2日 受付

\* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所, 理博 (Dr. Sci., Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

\* 2 大同特殊鋼(株)技術開発研究所, 工博 (Dr. Eng., Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

\* 3 大同特殊鋼(株)特殊鋼ソリューション部 (Specialty Steel Solutions Department, Daido Steel Co., Ltd.)

易さについて、Liuらにより強い相関があることが示されている<sup>6), 14)</sup>。これらの報告は、磁区構造の変化と組織を対比させることにより、保磁力機構に関する重要な情報が得られることを支持している。最近では、焼結磁石については、磁気力顕微鏡 (MFM: Magnetic Force Microscope) と走査型顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope)、そして、電子後方散乱回折法 (EBSD: Electron Backscatter Diffraction) 解析による組織、磁区、結晶方位の同一視野観察<sup>20)</sup>や、走査型軟X線MCD顕微鏡による、破断面を観察面とした磁区構造の評価<sup>21)</sup>、熱間加工磁石については、MFMとSEMの同一視野観察<sup>22)</sup>や、中性子小角散乱法によるバルク磁石の平均的組織と磁気構造の評価<sup>23)</sup>などのように、組織と磁区構造を関連づける評価・解析技術の向上により、保磁力機構をより深く追求できるようになってきた。

我々の最終目的は、組織制御により重希土類フリーで高特性の熱間加工磁石を得るための指針を得ることである。そのための第一ステップとして、現状の熱間加工磁石の磁区構造の詳細を把握するため、熱消磁状態および着磁・減磁過程について、組織と磁区の同一領域観察をSEMおよびMFMを用いて行なった。磁化容易軸に対して垂直面 ( $c$ 軸 $\perp$ 面)だけでなく平行面 ( $c$ 軸 $\parallel$ 面)も観察することにより、三次元的な熱間加工磁石の磁区構造について考察を行なった。

## 2. 実験方法

### 2. 1 供試材

一般的な成分組成  $\text{Nd}_{13.5}(\text{Fe}, \text{Co})_{\text{bal.}}\text{B}_{5.64}\text{Ga}_{0.57}$  (at.%) の熱間加工磁石から、磁気特性評価用サンプルの他、 $c$ 軸 $\perp$ 面および $c$ 軸 $\parallel$ 面観察用の試料を油中ワイヤーカット装置で切り出した。それぞれの試料サイズと反磁場係数をTable 1に示す。本実験では、試料を着磁する際は、試料形状を考慮した有効磁場を印加した。 $c$ 軸 $\parallel$ 面観察用のサンプルBは、磁区観察の都合上 $c$ 軸から $10^\circ$ 傾いた面を観察面としたが、本稿中では $c$ 軸 $\parallel$ 面と表記する。

Table 1. Sample sizes and demagnetization coefficients of sample A, B and C.

Sample	Size (mm <sup>3</sup> )	Demagnetization coefficient
A	8.0 x 5.0 x 2.3 (easy-axis)	0.5
B	8.0 x 5.0 (10° easy-axis) x 2.3	0.24
C	7.0 x 7.0 x 5.6 (easy-axis)	-

### 2. 2 磁気特性評価

サンプルCを磁気特性の評価に供した。パルス式磁場印加磁化測定装置 (東英工業(株)製)で、最大有効磁場  $H_{\text{eff}} = 3.5, 11.2, 16.2, 75.1$  kOeを印加して磁化曲線を測定した。磁気特性 (残留磁束密度, 保磁力) は、サンプルCを2枚重ねて外部着磁器で印加磁界  $H_{\text{app}} = 50$  kOeで着磁後、閉磁気回路式BHトレーサー (東英工業(株)製)で評価した。

### 2. 3 組織観察

サンプルA, Bの観察面について、光学顕微鏡で広域の組織を観察した。高倍率での微小領域については、日本電子製のJSM-7800Fショット電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM: Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope)により観察した。結晶粒の相や方位の同定は、同装置でEBSD解析を行なった。

### 2. 4 磁区観察

(株)日立ハイテクサイエンス製のMFM、環境制御走査型プローブ顕微鏡 NanoNavi II / E-sweepを用いて磁区構造を観察した。磁区観察は、高保磁力FePt探針を使用して、 $10^{-3}$  Pa程度の真空下で行なった。本装置では、同一領域の原子力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope)による形状像とMFMによる磁気像を取得できるため、試料に付けたマークと形状像をガイドにして、SEM像とMFM像の重ね合わせを行なった。

## 3. 実験結果と考察

### 3. 1 磁気特性と平均的箇所の組織

Fig. 1に、サンプルCに対して最大有効磁場  $H_{\text{eff}} = 3.5, 11.2, 16.2, 75.1$  kOeを印加して測定した磁化曲線を重ねた図を示す。室温の磁気特性は、残留磁束密度  $B_r = 13.5$  kG, 保磁力  $H_c = 17.2$  kOeであった。また、式(1)で定義する単磁区粒率 (SDGR: Single Domain Grain Ratio)<sup>24)</sup>は0.53であった。最大有効磁場  $H_{\text{eff}} = 3.5, 11.2, 16.2$  kOeで測定した磁化曲線については、3. 3章で詳細を述べる。

$$SGDR = 1 - J_0 / J_s \quad (1)$$

$J_0$ : 初磁化曲線の変曲点,  $J_s$ : 飽和磁化 (ここでは有効磁場  $H_{\text{eff}} = 75$  kOeでの磁化を飽和磁化とする)

ここで、初磁化曲線の一段目については、一般的なネオジム焼結磁石のように、結晶粒の中に磁壁が存在するため外部からの磁場に対して比較的容易に磁場方向に

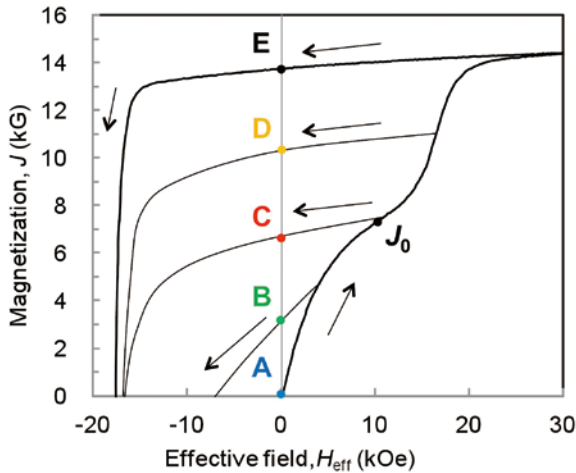


Fig. 1. Initial magnetization and demagnetization curves for sample C.  $J_0$  is a inflection point of the initial magnetization curve. Magnetization curves indicated B-E were measured with magnetic fields  $H_{eff} = 3.5, 11.2, 16.2, 75.1$  kOe and then magnetized, respectively. Point A shows the thermally demagnetized state.

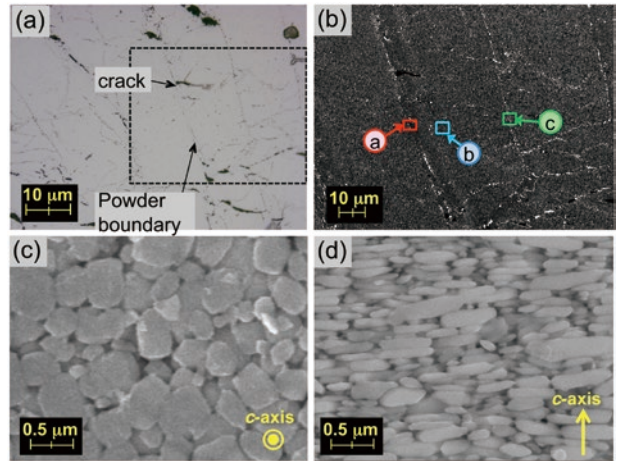


Fig. 2. Microstructures for sample A observed by (a) optical microscope and (b) SEM, respectively. (b) is the enlarged figure of the area surrounded by dashed line in the (a). (c)(d) are SEM images for after etched surfaces. The  $c$ -axis is out of plane for (c) and in-plane for (d).

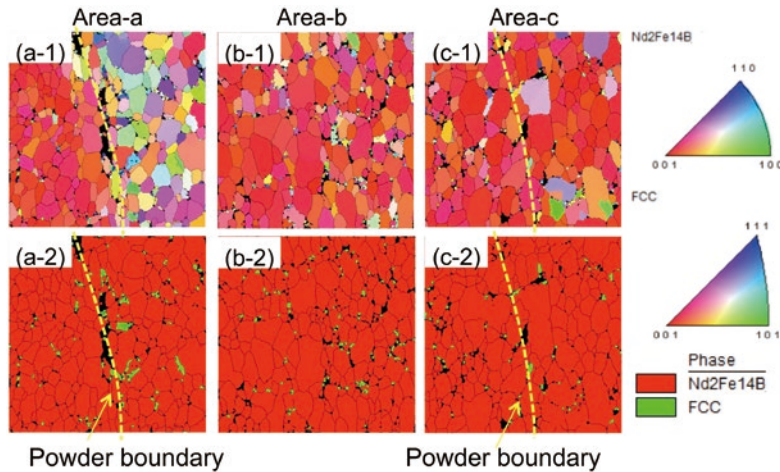


Fig. 3. EBSD images (IPF maps and phase maps) at the area a, b and c for sample A. Dashed lines in (a-1), (a-2), (c-1) and (c-2) indicate the powder boundaries.

磁化される多磁区粒の磁化過程と考えられる。また、単磁区粒でも、極端に結晶粒周囲の粒界相状態が悪い場合（途切れている、高磁化など）は粒界相で磁壁がピン止めされなため、集団として多磁区粒のような振る舞いをするを推測される。一方、2段目は、磁化が急増する磁場（Fig. 1では  $H_{eff} = 17$  kOe 近傍）と保磁力がほぼ同程度であることから単磁区粒の磁化過程であることが推測される。以上のように、サンプルCが、異なる着磁過程を持つ2種類の磁気構造の混合組織であることが2段の初磁化曲線を持つ要因であると考えられる。このような2段の初磁化曲線は、熱間加工磁石だけでなく、結晶粒径が  $1\mu\text{m}$  程度の焼結磁石でも報告されている<sup>4), 25)</sup>。

Fig. 2に、サンプルA ( $c$ 軸⊥面)の組織観察結果を示

す。Fig. 2(a)は、 $150 \times 200 \mu\text{m}$ の範囲を光学顕微鏡で観察した組織である。図中矢印で示すように、原料粉末の境界が確認できる。Fig. 2(b)はFig. 2(a)の点線部をSEMで観察した組織である。Fig. 2(b)の領域b（以下、Area-b）に相当する場所のSEM像をFig. 2(c)(d)に示す。（Fig. 2(c)(d)は、サンプルAと同等の別試料を用いて観察した）それぞれ  $c$ 軸⊥面と  $c$ 軸//面から観察した。結晶粒の形状をわかりやすく示すため、腐食を施している。これらの図が示すように、熱間加工磁石の  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  結晶粒は、 $c$ 軸方向に対して扁平な形状をしており、サンプルAの結晶粒径は  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  結晶の単磁区粒径 ( $0.3 \mu\text{m}^{10), 11)$ )に近い。Fig. 2(b)のArea-a, b, cに対応する領域のEBSDによる相と結晶方位の解析結果をFig. 3に示す。

Fig. 3(a-1), (a-2), (c-1), (c-1) は粉末粒界である Area-a, c に, Fig. 3(b-1), (b-2) は粉末粒内である Area-b に対応した結晶相マップと結晶方位マップである. Fig. 3(a-2), (b-2), (c-2) より, 本試料の組織は, 粉末粒内, 境界に関わらずほぼ  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相から構成されていることがわかる. 一方, Fig. 3(a-1), (b-1), (c-1) より, 粉末粒内である Area-b と粉末境界である Area-c ともに, ほぼ  $c$  軸配向方向に (001) 面が集中している  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相から構成されているが, 粉末境界のうち Area-a では, 粉末境界を境にして右側には配向がランダムな結晶粒が存在した. 通常は成形条件の制御によりこのような部分は極力生成しないようにしているが, 粉末境界の一部にはこのような組織が存在する.

### 3. 2 熱消磁状態

3. 1 で述べたように, 平均的な熱間加工磁石の組織は, Fig. 2(b) の Area-b および c のような組織であるが一部に Area-A のような組織が存在するため, 磁区観察は複数個所の粉末粒内と粉末境界について行なった.

Fig. 4 に, サンプル A ( $c$  軸上面) の比較的広域の組織と熱消磁状態の磁区構造を示す. Fig. 4(a)(b) は同一領域の組織と磁区像である. 組織の観察結果をもとに, 粉末境界を磁区像の上に点線で重ね書きした. Fig. 4(c) は別の場所の観察結果であるが, こちらについても組織の観察結果をもとに, 粉末境界を点線で示した. Fig. 4(b)(c) 内の Area-d は粉末粒内, Area-e, f は粉末境界に対応している. 紙面前方に向かう磁束は明るく, 後方に向かう磁束は暗く表されている. 熱間加工磁石の磁区構造は, 全体的に迷路模様を示している. しかし, 迷路模様の幅は一定でなく, 特に, Area-e を通る粉末境界を境として上側の迷路模様は, 他の領域と比較して細かい.

次に, 同一領域を SEM と MFM により観察することで, 組織と磁区構造の詳細解析を行った. Fig. 5(a)-(c) はそれぞれ Area-d, e, f の組織と磁区構造を SEM と MFM により観察して, 磁区像と, SEM 像から得られた結晶粒の輪郭を重ね書きした図である. Fig. 5(d) は, Fig. 5(b) と同一領域である.

Fig. 5 より, Area-d, f では, 結晶粒が集団として迷路模様を構成していることがわかる. 迷路模様の端では, 1 結晶粒が 2 色で示される多磁区粒 (主な多磁区粒を白い輪郭で示す) が観察された. 筆者には, 比較的サイズが大きい結晶粒が多磁区粒であるように見えたが, 結晶粒サイズ以外の要因 (研磨面を観察していることによる結晶粒のアスペクト比の低下, 観察面の下の結晶粒の影響<sup>22)</sup>) も考えられるため, この点は今後観察を重ねて

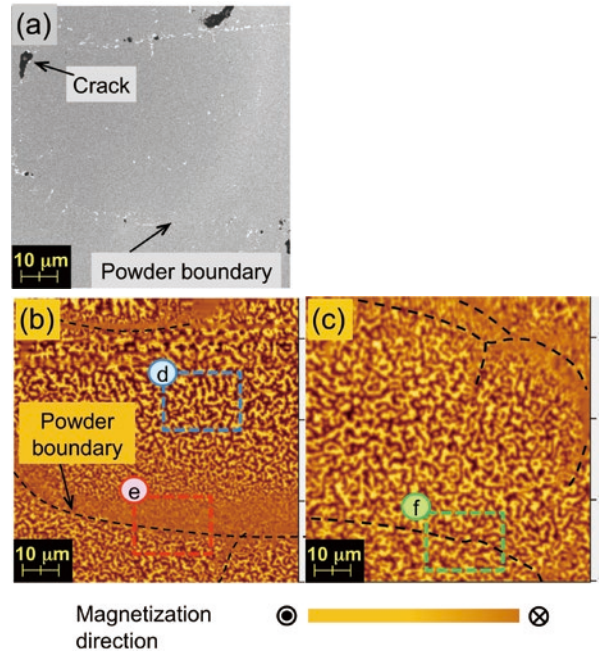


Fig. 4. (a) SEM and (b)(c) MFM images of Sample A (c-plane). (a) and (b) are the same area.

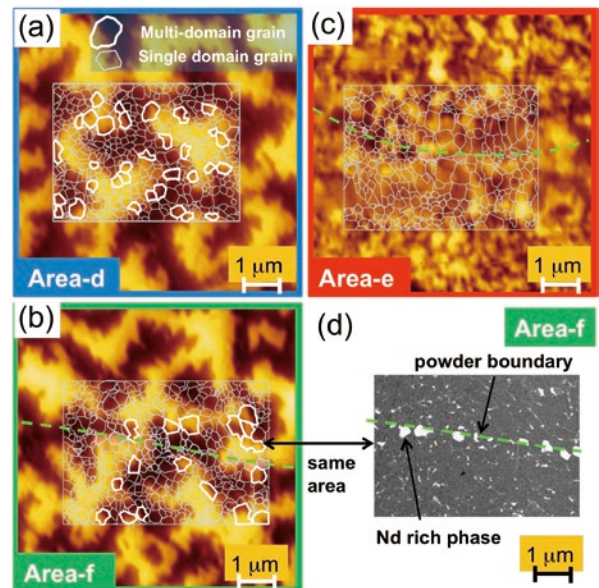


Fig. 5. (a)(b)(c) MFM images at the area d, e, and f of Sample A (c-plane), respectively. Contours of grains obtained from SEM images are overlaid to MFM images. (d) SEM image at the same area as (b). Green dashed lines in (b)-(d) indicate the powder boundaries.

結論づける必要がある. 磁区の内部には, 単磁区粒径以下 ( $0.3 \mu\text{m}^{10), 11)$ ) の結晶粒だけでなく, 磁区の端の多磁区粒と同等サイズの結晶粒も存在するが, これらはすべて Fig. 5 では単磁区粒のように観察される. 比較的サ

イズの大きい結晶粒は、多磁区粒が周囲の結晶粒の影響で周囲と同じ向きに着磁されたために熱消磁状態においては単磁区粒のように観察されただけなのか、着磁・減磁過程においても単磁区粒的な振る舞いを示すのかは、Fig. 5 からは判断できない。この点については、3. 3 章で言及する。

Area-f は、粉末境界であり、図中の点線は粉末境界を示しているが、境界周囲の磁区構造は、Area-d の粉末粒内と変わらない。一方、Area-e では、迷路模様の幅が狭いだけでなく、磁区構造が明瞭でない。粉末境界近傍の結晶粒は、中間色を含む単磁区および多磁区状態を示した。このような領域は、3. 1 で述べた、Fig. 2 の Area-a に相当する、結晶配向が悪い組織であると推測される。ここに紹介した以外にも複数領域観察したが、すべて Area-d, e, f のいずれかに対応する結果を示した。

Fig. 6 に、サンプル B (c 軸 // 面) の広域の組織と磁区構造を示す。Fig. 6(a)(b) は同一領域の組織と磁区、Fig. 6(c) は別の領域の磁区観察結果である。Fig. 6(b)(c) 内の Area-g は粉末粒内、Area-h, i は粉末境界に対応している。c 軸 // 面の磁区構造は、全体的に縞模様を示している。しかし、c 面同様、磁区幅が狭い場所 (Area-X) と広い場所 (Area-Y) が存在する。また、一部の粉末境界では、縞模様が不連続である。(縞模様の端は c 軸方向に長い楕円形状であるが、これは観察面は c 軸に対して 10° 傾いているためである。)

Fig. 7 に、Area-g, h, i の磁区像を示す。Area-h と Area-i は両方とも粉末境界であるが、Area-i は粉末粒内である Area-g と同じく c 軸方向に連続的に磁区が繋がった磁区構造を示している。それに対して、Area-h では、粉末境界で磁区が不連続である。

Fig. 8 に Fig. 7(a)(c) 内の点線で囲んだ領域の磁区像と、SEM 像から得られた結晶粒の輪郭を重ね書きした図を示す。Fig. 7(b) の Area-i は、Area-g と同様の結果であったためここでは省く。Fig. 8 で示すように、縞模様の端では、単磁区粒と多磁区粒が観察された。単磁区粒は結晶粒の形状を反映しているため、縞模様の端はジグザグしている。ここでも、磁区の端は比較的大きい結晶粒が多磁区粒であるように見えるが、磁区内は、Fig. 5 と同様、結晶粒サイズに関わらず、すべての結晶粒が単磁区粒のように観察された。Area-h では、粉末境界を境として縞模様が不連続である。Area-h の粉末境界は、比較的粒径の大きい結晶粒が多く、これらは中間色を示している。このように、各粒子の磁化の向きが異なる、すなわち結晶方位がランダムな結晶粒は、c 軸方向へ連なる磁区を断ち切っていると言える。

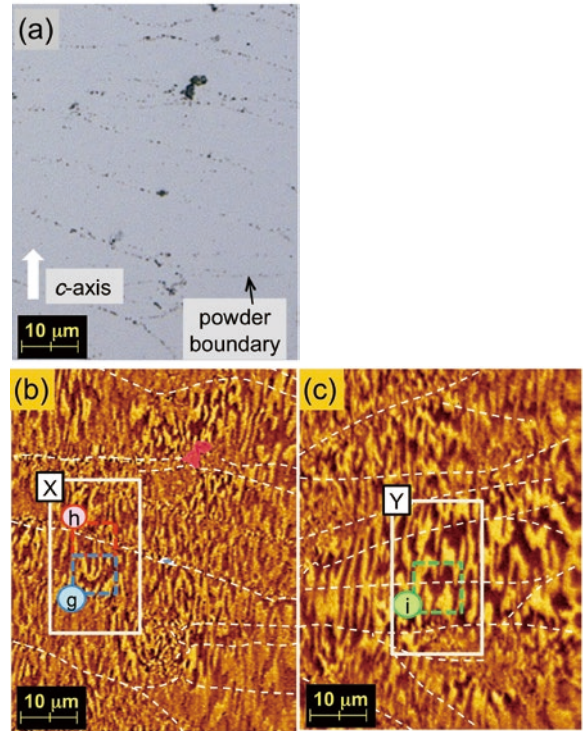


Fig. 6. (a) Optical microscope image and (b)(c) MFM images of Sample B (perpendicular to the c-plane). (a) and (b) are the same area.

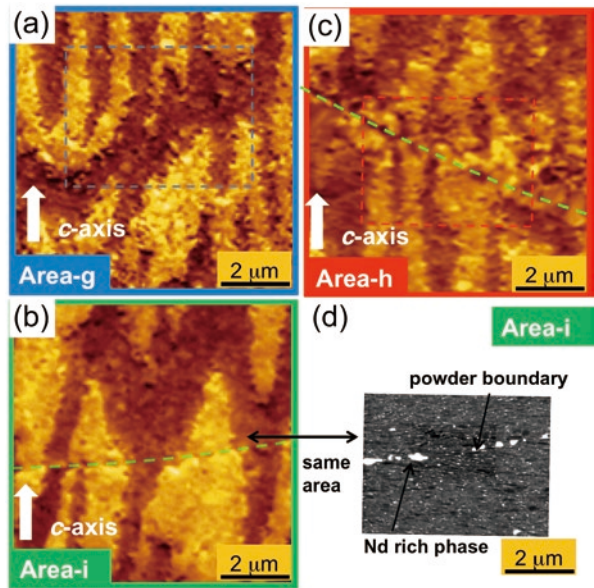


Fig. 7. (a)(b)(c) MFM images at the area g, i, and h of Sample B (c-axis // plane), respectively. (d) SEM image at the same area as (b). Dashed lines in (b)-(d) indicate the powder boundaries.

Fig. 9 は、Fig. 6 の Area-X, Y を拡大した図である。ここで、図中矢印で示した場所の c 軸方向への磁区の厚みと幅をそれぞれ  $D_w$  と  $L$  とする。Area-X では、粉末境界で磁

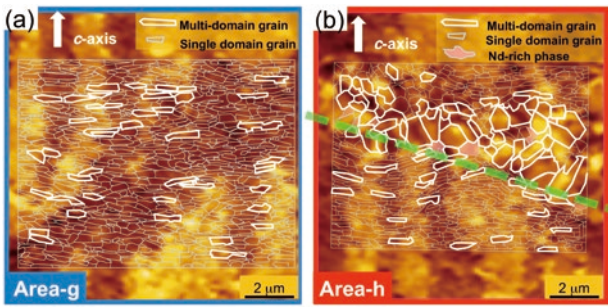


Fig. 8. (a)(b) MFM images at the area g and h of Sample B (*c*-axis // plane), respectively. Contours of grains obtained from SEM images are overlaid to MFM images. Dashed line in (b) indicates the powder boundary.

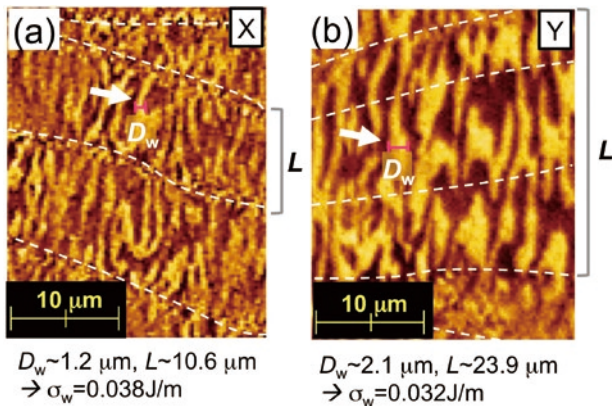


Fig. 9. (a)(b) MFM images at the area X and Y of Sample B (*c*-axis // plane), respectively. Dashed lines indicate the powder boundaries.

区が不連続であるため、磁区幅  $D_w = 1.2 \mu\text{m}$  に対して磁区厚みは  $L = 10.6 \mu\text{m}$  であった。一方、Area-Yは、粉末境界でも磁区が連続的に繋がっているため、磁区幅  $D_w = 2.1 \mu\text{m}$  に対して、磁区厚みは  $L = 23.9 \mu\text{m}$  であった。

一般的に、磁壁エネルギー  $\sigma_w$  と磁区幅  $D_w$ 、磁区厚み  $L$  の関係は式 (2) であらわされる<sup>26)</sup>。  $\mu_0$  は真空の透磁率である。また、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  磁石の磁壁エネルギーは  $\sigma_w = 0.03 \text{ J/m}$  であることが報告されている<sup>2)</sup>。そこで、飽和磁化  $J_s = 16.1 \text{ kG}$  と定数  $p = 0.1357$  とし<sup>26)</sup>、Area-XとArea-Yの磁区幅  $D_w$  と磁区厚み  $L$  を用いて式 (2) より磁壁エネルギーを求めると、Area-XとArea-Yの磁壁エネルギーはそれぞれ  $\sigma_w = 0.038 \text{ J/m}$ 、 $\sigma_w = 0.032 \text{ J/m}$  となった。これらは文献値とほぼ同程度の値であることから、両領域の磁区幅  $D_w$  と磁区厚み  $L$  は式 (2) を満足していると言える。従って、熱間加工磁石における磁区厚み  $L$  の始点 (終点) は、粉末境界のランダム方位結晶と試料表面と考えてよい。

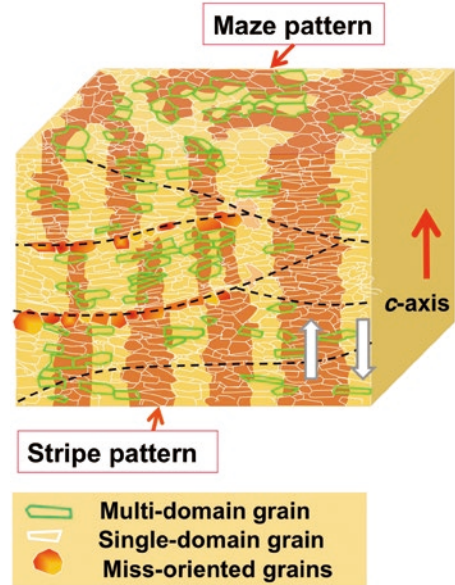


Fig. 10. Three dimensional model of magnetic domain structure under thermally demagnetized state for a hot-deformed magnet. Dashed lines indicate the powder boundaries.

$$\sigma_w = \frac{p \cdot I_s^2}{\mu_0} \times \frac{D_w^2}{L} \quad (2)$$

以上より、熱間加工磁石の磁区幅については、以前報告されているように<sup>27)</sup>、粉末境界のランダム方位結晶によって磁区厚み  $L$  が決まるため、式 (2) に従うように磁区幅  $D_w$  も決まる。*c*面の観察において、Fig. 4(b)のArea-eのように粉末境界に近づくのに従って磁区幅が狭くなるのは、粉末境界は観察面に対して完全に平行ではないために、観察面ともう一方の磁区の端でできる磁区厚みが徐々に0に近づくためと考えられる。

これまでの観察結果をもとに、熱間加工磁石の熱消磁状態の磁区構造を3次元モデル化した模式図をFig. 10に示す。紙面手前の*c*軸//面のモデル左側では、粉末境界に低配向結晶粒が存在するために磁区厚みが小さく、右側では粉末境界に磁区を不連続にするものがないため磁区厚みが大きい。そのために*c*面における迷路模様の幅においても、モデル左側が狭く、右側が広い。

### 3. 3 着磁過程

Fig. 1に、最大有効磁場  $H_{\text{eff}} = 3.5, 11.2, 16.2, 75.1 \text{ kOe}$  で測定したサンプルCの磁化曲線を示した。ここで、有効磁場  $H_{\text{eff}} = 11.2 \text{ kOe}$  は、初磁化曲線の変曲点  $J_0$  ( $H_{\text{eff}} = 10.8 \text{ kOe}$ ) と同程度の磁場であり、多磁区粒を完全に磁化させることを狙いとす。

装置の仕様上、全ての実験条件において磁場下でのそ

の場観察は不可能であるため、その場観察が可能な条件下で、その場観察と外部機器で着磁した試料を  $H = 0$  下で測定した場合の差を確認した。

Fig. 11(a) は、試料 B ( $c$  軸 // 面) の熱消磁状態の磁区構造である。磁区構造は  $c$  軸方向に平行な縞模様を示している。Fig. 11(b) は、装置内で有効磁場を  $H_{\text{eff}} = 6.0$  kOe 印加した状態の同領域のその場観察結果である。Fig. 11(c) は、磁場を 0 に戻した後の磁区像である。Fig. 11(a) の磁区の端はほぼ凹凸がないように見える。しかし Fig. 11(b) では、印加磁場方向の磁化成分（明るい領域）が増加しただけでなく、Fig. 11(a) よりも明らか磁区の端がジグザグしている。これは、3. 2 章で示したように、熱消磁状態では磁区の端に存在する多磁区粒内に磁壁が存在しているが、磁場を印加することにより、磁壁が容易に多磁区粒内を移動して磁化されるためと推測される。次に、Fig. 11(c) では磁場を 0 に戻すことによって、Fig. 11(a) ほどではないが、ジグザグがなくなり、凹凸が少ない状態に戻っている。印加磁場を  $H = 0$  に戻すことにより、磁壁が熱消磁状態と同じ場所に戻るためと推測される。しかし、Fig. 11(b) の時点で単磁区状態となった結晶粒の中には、磁壁の位置が熱消磁状態と同じ場所に戻らないものも存在するために、Fig. 11(a) の状態よりも磁化されている。（例えば Fig. 1 の磁化曲線上に示される State B はこのような状態と考えられる）以上より、その場観察と着磁後  $H = 0$  下で観察することの主な違いは、磁区の端の多磁区粒の振る舞いが異なるため、磁場中では磁区の端が結晶粒の形状を反映してジグザグに見える点である。この点を考慮

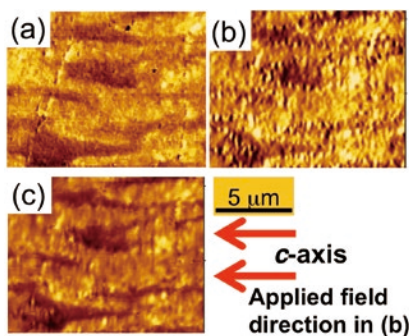


Fig. 11. Magnetic domain structures (a) under the thermally demagnetized state, (b) under effective magnetic field,  $H_{\text{eff}} = 6.0$  kOe, and (c)  $H = 0$  after removed the applied magnetic field for sample B. (a)-(c) are observed at the same areas.

に入れて、この後の着磁・減磁過程の磁区観察については外部装置で着磁を行ない、 $H = 0$  下で観察を行なった。

Fig. 12 と Fig. 13 に、それぞれ Fig. 1 の磁化曲線上の状態 A ~ E（以下、State A ~ E）におおよそ対応するサンプル A ( $c$  軸 ⊥ 面) とサンプル B ( $c$  軸 // 面) の磁区観察結果を示す。State B ~ E の着磁磁界は、それぞれ  $H_{\text{eff}} = 5.0, 10.8, 16.2, 45.0$  kOe である。また、Fig. 12, 13 は、それぞれ、Fig. 5(a) (Area-a), Fig. 7(a) (Area-g) と同領域である。Fig. 12, 13 ともに、画面の暗い領域が着磁方向の磁化成分を示す。熱消磁状態では、明るい領域と暗い領域は同程度の面積比であるが、着磁磁界が大きくなるのに従って、着磁方向と反対の磁化成分（明るい領域）の磁区は徐々に幅が細くなり、消えていく。ここでは、磁区内から突然磁化反転が起こる現象は観察されなかった。（ $c$  軸 ⊥ 面について、J. Thielsch ら<sup>19)</sup> も同じ結果を報告している）Fig. 1 より、Fig. 12(c) (State C) の明るい領域（磁化反転していない領域）は単磁区粒から構成されていると考えることができる。そのため、まずは、熱消磁状態で磁区の端に存在していた多磁区粒から磁化反転が始まり、印加磁場が大きくなるのに従い、磁化反転部は Fig. 5(a), Fig. 7(a) において磁区内に存在した比較的サイズが大きい、単磁区粒のように観察された結晶粒へ磁区の端から伝搬していき、Fig. 12(c) (State C) においてこれらの磁化は完了すると考えられる。

Table 2 に着磁方向（暗い部分）の面積比を示す。多磁区粒が完全に着磁されると考えられる State C では、Fig. 12 および Fig. 13 の着磁方向の面積比はそれぞれ 77.5 % と 80.1 % である。熱消磁状態 ( $H_{\text{eff}} = 0$ , State A) では着磁方向の面積比は 55 % 程度、完全に着磁した状態 ( $H_{\text{eff}} = 45.0$  kOe, State E) ではほぼ 100 % であるため、State C では、熱消磁状態で着磁磁界と逆向きに磁化されていた部分のうち、50 % 程度が着磁方向に反転していることがわかる。この値は、式 (1) から求められた単磁区粒率 0.53 (= 多磁区部の比率は 0.47) と整合性を持つ。そこで、 $c$  軸 ⊥ 面の State A と State C より、単磁区粒径を見積もった。Fig. 14 は、Fig. 12 の State A および State C の磁区像と結晶粒の輪郭を重ねた図である。

Table 2 より、State C でも着磁されない領域は単磁区粒の集団と考えられるため、Fig. 14 の観察像における未着磁部の結晶粒サイズを測定した。その結果はおおよそ  $0.3 \mu\text{m}$  であり、文献値<sup>10), 11)</sup> と同程度の結果となった。

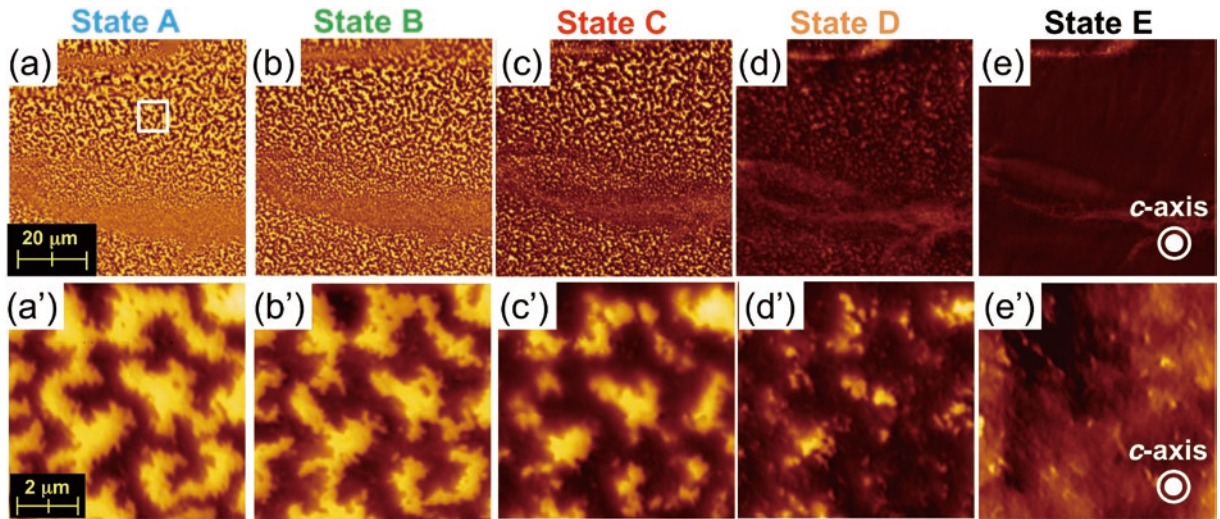


Fig. 12. (a)-(e) Magnetic domain structures under  $H = 0$  after applied the effective magnetic fields  $H_{\text{eff}} = 5.0, 10.8, 16.2, 45.0$  kOe for sample A ( $c$ -plane). (a)-(e) correspond to the State A-E in Fig. 1. (a')-(e') are the enlarged figure of the area surrounded by white square in the (a). (a)-(c) and (a')-(e') are observed at the same areas.

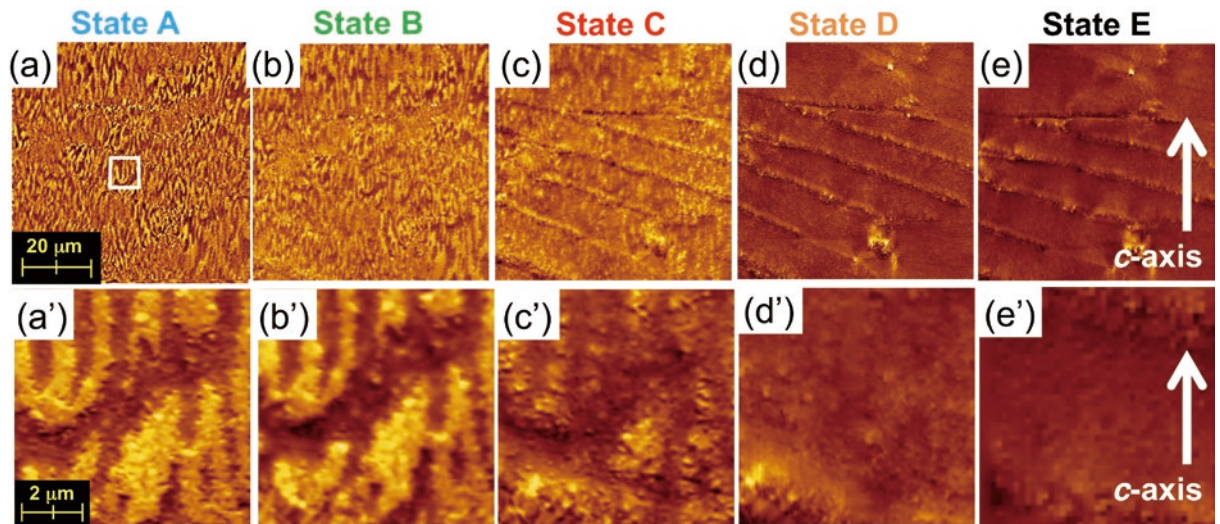


Fig. 13. (a)-(e) Magnetic domain structures under  $H = 0$  after applied the effective magnetic fields  $H_{\text{eff}} = 5.0, 10.8, 16.2, 45.0$  kOe for sample B ( $c$ -axis//plane). (a)-(e) correspond to the the State A-E in Fig. 1. (a')-(e') are the enlarged figure of the area surrounded by white square in the (a). (a)-(c) and (a')-(e') are observed at the same areas.

Table 2. Area ratios of dark area for Fig. 12 and Fig. 13 at each effective magnetic field.

Effective magnetic field, $H_{\text{eff}}$ (kOe)	Sample A (%)	Sample B (%)
0	54.7	54.5
5	66.4	68.1
10.8	80.1	77.5
16.2	95.5	95.7
45	98.9	100

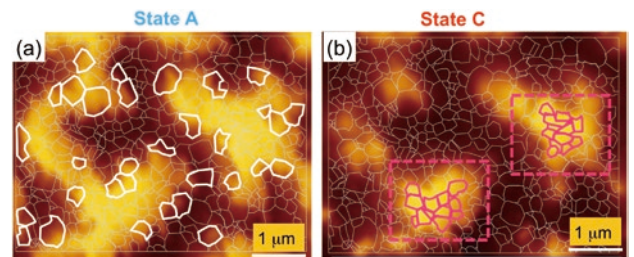


Fig. 14. (a)(b) Enlarged figures of Fig. 12(a')(c'), respectively. Contours of grains obtained from SEM images are overlaid to MFM images. White grains in (a) and pink grains in (b) indicate multi-domain grains and single-domain grains, respectively.



### 3. 4 減磁過程の繰り返し性

次に、減磁過程の磁区構造の変化を追跡するため、着磁した試料に対して段階的に逆向きの磁場を印加して、 $H = 0$  下の磁区観察を行なった。この実験においては、サンプル A (c 軸上面) の磁区構造の変化を報告する。着磁後の試料に印加した狙い有効磁場は、 $H_{\text{eff}} = -10.3$  kOe と  $H_{\text{eff}} = -16.0$  kOe (減磁曲線において、磁化が低下し始める磁場) である。

Fig. 15 に、サンプル A の同一領域における光学顕微鏡像と熱消磁状態の磁区構造を示す。組織観察で得られた粉末境界を、磁区像上に点線で示した。Fig. 16(a)(b)(c) には、Fig. 15 で示した領域について、完全着磁後と  $H_{\text{eff}} = -10.3$  kOe と  $H_{\text{eff}} = -16.0$  kOe で減磁させた後の磁区像を示す。観察は全て  $H = 0$  下で行なった。Fig. 16(a) のように、完全に着磁した試料でも、磁化反転 (白い矢印で示した明るい部分) している場所が存在するが、今回はその要

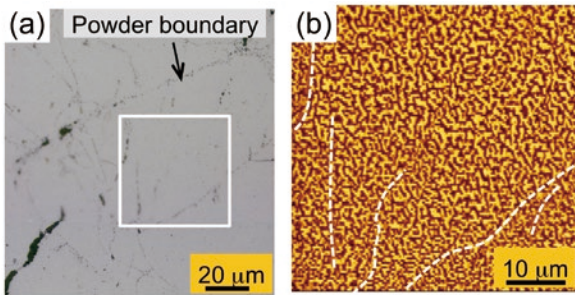


Fig. 15. (a) Optical microscope image and (b) MFM images of Sample A (c-plane). (b) is the enlarged figure of the area surrounded by white square in (a).

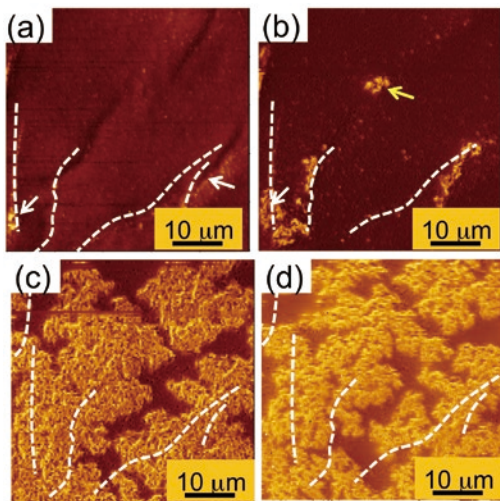


Fig. 16. MFM images at  $H = 0$  (a) after fully magnetized, (b) after applied the magnetic field with  $H_{\text{eff}} = -10.3$  kOe, and (c)  $H_{\text{eff}} = -17.0$  kOe, respectively. (d) MFM image at  $H = 0$  after full magnetization followed by application  $H_{\text{eff}} = -17.0$  kOe.

因は特定していない。Fig. 16(b) のように  $H_{\text{eff}} = -10.3$  kOe 印加すると、Fig. 16(a) で磁化反転していた場所から反転領域が伝搬するだけでなく、 $H_{\text{eff}} = -10.3$  kOe で初めて反転が観察された場所 (黄色い矢印) も存在する。しかし、サンプル A (c 軸上面) の観察だけでは、このような反転箇所は、観察面に存在する反転場所を直接観察しているのか、試料内部で起きた反転箇所が観察面に伝搬した結果を観察しているのか判断ができない。Fig. 16(c) は、明らかに Fig. 15(b) の熱消磁状態の磁区像とは様子が異なり、迷路模様ではない上に、磁化反転が起きていない領域が存在する。Fig. 16(d) は、Fig. 16(c) を観察後、再び完全着磁を行ない、Fig. 16(c) と同磁場を印加して減磁させた後の磁区像である。2 回目の着磁・減磁後でも、Fig. 16(c) とほぼ同じ磁区構造を示している。Fig. 16 で示した領域以外でも、同様の結果は観察された。この結果より、磁化が反転する場所や、反転部が伝搬する経路は、ある程度の再現性があると考えられる<sup>2)</sup>。そうであれば、磁区観察した後の試料を熱消磁状態に戻した後、詳細な組織解析を行なうことにより、磁化反転が起こりやすい、または、起こりにくい組織を同定できるのではないかと考えられる。観察手段の工夫や技術改善により、さらに精度を高めた組織と磁区構造の関係調査が今後の課題である。

## 4. 結 論

一般的な組成の熱間加工磁石の磁区構造の変化を、熱消磁状態と着磁・減磁過程について組織と対応した調査を行なった。その結果を以下にまとめる。

- 1) 熱間加工磁石は、熱消磁状態では、結晶粒の集団が磁区を構成している。磁区の端は焼結磁石と異なり凹凸が多いが、これは、磁区の端が  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の結晶粒形状を反映している単磁区粒と、結晶粒の中を磁壁が貫いている多磁区粒から構成されているためである。磁区内には、比較的サイズの大きい結晶粒も単磁区粒のように観察されるが、これらは、保磁力以下の磁界で磁化反転するため、周囲の結晶粒の影響で、周囲と同方向に着磁されて、単磁区粒のように観察された結晶粒であると推測される。
- 2) 熱間加工磁石では、試料表面および結晶方位がランダムな方向を向いている一部の粉末境界が、磁区厚みの始点(終点)となる。この磁区の厚みによって、磁区幅も決まる。
- 3) 着磁過程の磁区観察より、単磁区粒サイズは、文献値<sup>10), 11)</sup>と同程度の  $0.3 \mu\text{m}$  と見積もることができた。
- 4) 完全着磁後に着磁方向と逆方向の磁場を印加して減磁させた場合は、熱消磁状態とは異なる磁区構造を

示した。熱消磁状態の迷路模様とは異なり、部分的に磁化反転していない領域が観察された。このような領域は磁氣的に強い場所であると考えられる。また、減磁後の磁区構造におおよその再現性が見られたため、磁区構造に対応する組織を調査することは保磁力改善に対して有効と考えられる。

## 5. おわりに

本稿では、熱間加工磁石の様々な条件下での磁区観察結果を報告した。磁区観察については、本文中の参考文献で示したように、これまでも様々な報告がされているため、これらも確認した上で十分な実験を行ない、現状の把握ができたと考えている。しかし、減磁過程については、組織と磁区構造の関連と保磁力への影響が完全には明確になっていないため、今後は、試料調整や観察技術の改善により観察の精度を高めて、減磁過程を中心とした、組織と磁区構造の観察を予定している。それらの結果より、保磁力機構のより詳細な解析を継続し、熱間加工磁石の特性を改善するための指針を得て、組織改良を実現していきたい。

謝辞

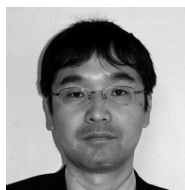
本研究を行なうのにあたり、磁区観察技術につきましてご助言およびご協力して頂きました、(株)日立ハイテクサイエンスの山岡武博氏に深く感謝致します。

(文 献)

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura : *J. Appl. Phys.*, **55**(1984) , 2083.
- 2) 佐川真人, 広沢哲, 山本日登志, 松浦裕, 藤村節夫 : *固体物理*, **21**(1986), 37.
- 3) K. Hono and H. Sepehri-Amin : *Scr. Mater.*, **67**(2012) , 530.
- 4) 宇根康裕, 佐川真人 : *日本金属学会誌*, **76**(2012), 12.
- 5) W. B. Cui, Y. K. Takahashi and K. Hono : *Acta Mater.*, **59**(2011) , 7768.
- 6) L. Jin, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, T. Schrefl and K. Hono : *Acta Mater.*, **61** (2013) , 5387.
- 7) T. Akiya, J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori and K. Hono : *J. Appl. Phys.*, **115**(2014) , 17A766.
- 8) 榎戸靖, 岩佐拓郎, 石山保, 三輪将史, 藤川佳則, 森吉千佳子, 黒岩芳弘 : *電気学会研究会資料, マグネティクス研究会 MAG-15-154~164* (2015), 21.
- 9) T. T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Takada, T. Sato, A. Kato, Y. Kaneko and K. Hono : *Scripta Mater.*, **113**(2016) , 218.
- 10) J. D. Livingston : *J. Appl. Phys.*, **57**(1985) , 4137.
- 11) W. Szmaja : *J. Magn. Magn. Mater.*, **301** (2006) , 546.
- 12) K. Hioki, A. Hattori and T. Iriyama : *J. Magn. Soc. Jpn.*, **38**(2014) , 79.
- 13) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, M. Gruber, T. Schrefl and K. Hono : *Scripta Mater.*, **89**(2014) , 29.
- 14) J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, T. Schrefl and K. Hono : *Acta Mater.*, **82**(2014) , 336.
- 15) R. K. Mishra and R. W. Lee : *Appl. Phys. Lett.*, **48** (1986) , 733.
- 16) R. K. Mishra : *J. Appl. Phys.*, **62**(1987) , 967.
- 17) V. V. Volkov and Y. Zhu : *J. Magn. Magn. Mater.*, **214** (2000) , 204.
- 18) D. C. Crew, L. H. Lewis and V. Panchanathan : *J. Magn. Magn. Mater.*, **231** (2001) , 57.
- 19) J. Thielsch, H. Stopfel, U. Wolff, V. Neu, T. G. Woodcock, K. Güth, L. Schultz and O. Gutfleisch : *J. Appl. Phys.*, **111** (2012) , 103901.
- 20) 小林久理眞, 漆畑貴美子 : *粉末および粉体冶金*, **62** (2015) , 72.
- 21) M. Suzuki, A. Yasui, Y. Kotani, N. Tsuji, T. Nakamura and S. Hirosawa : *Acta Mater.*, **106**(2016) , 155.
- 22) 山岡武博, 辻川葉奈, 安藤和徳, 蓮村聡 : *電気学会研究会資料, マグネティクス研究会 MAG-15-154~164* (2015), 39.
- 23) M. Yano, K. Ono, M. Harada, A. Manabe, T. Shoji, A. Kato and J. Kohlbrecher : *J. Appl. Phys.*, **115**(2014) , 17A730.
- 24) 森田敏之 : *電気製鋼*, **82**(2011), 5.
- 25) H. Sepehri-Amin, Y. Une, T. Ohkubo, K. Hono and M. Sagawa : *Scripta Mater.*, **65** (2011) , 396.
- 26) 俵好夫, 大橋建 : *希土類永久磁石*, 森北出版.
- 27) 森田敏之 : *電気製鋼*, **86**(2014), 91.



日置敬子



森田敏之



服部 篤



入山恭彦