

2019A1655

BL25SU

## Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 磁石の局所ヒステリシス特性測定による減磁機構解析 Analysis of Demagnetization Mechanisms using Local Hysteresis Characterization Measurements in Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> Magnet

藤原 照彦<sup>a</sup>, 町田 浩明<sup>a</sup>, 小谷 佳範<sup>b</sup>, 中村 哲也<sup>b,c</sup>  
Teruhiko Fujiwara<sup>a</sup>, Hiroaki Machida<sup>a</sup>, Yoshinori Kotani<sup>b</sup>, Tetsuya Nakamura<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup>株式会社トーキン, <sup>b</sup>高輝度光科学研究センター, <sup>c</sup>東北大学  
<sup>a</sup>Token Corporation, <sup>b</sup>Japan Synchrotron Radiation Research Institute, <sup>c</sup>Tohoku University

Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 磁石の減磁機構を解明するために、XMCD(X-ray magnetic circular dichroism)による磁区観察を、測定磁場を変えながら実施し、得られた吸収係数の値により組織の局所的な M-H ループを求めた。Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 系磁石の組織は大別すると主相である結晶粒と結晶粒間に介在する粒界相、及び Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 3 相に分類されるが、得られた結果より、結晶粒と粒界相の磁化はほぼ同様の値を示すのに対し、保磁力については結晶粒と粒界相で大きく異なり、結晶粒に対し粒界相は非常に小さい値を示すことが分かった。

キーワード： Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 系磁石, XMCD, 局所ヒステリシス特性

### 背景と研究目的：

Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 系磁石はネオジム磁石よりも磁力が小さく価格も高いため、特殊用途向けと考えられており、ネオジム磁石が実用化された後の少なくとも 1990 年代半ばから 2010 年初頭までは、企業はもちろんのこと各研究機関においても、研究開発の目立った成果は挙げられていなかった[1]。一方、その間でも応用面では耐熱性に優れることから超高速モータへの搭載が試みられており[2]、サマリウムコバルト磁石への興味は衰えていなかった。またこの頃からネオジム磁石に耐熱性を付与するために必須のジスプロシウム価格が急騰し、ジスプロシウムを必要としないサマリウムコバルト磁石を高特性化し耐熱型ネオジム磁石の一部を代替するための開発が再開されその成果が報告された[3]。そこでは永久磁石の性能である最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub> を 280 kJ/m<sup>3</sup> (35.2 MGOe) まで向上させたことが述べられているが、耐熱型ネオジム磁石の性能を超えるのは 140°C 以上とされており、期待されたほど需要が拡大しない要因のひとつと推察される。この文献による試料の残留磁化  $M_r$  から計算される最大エネルギー積の理論値は 301 kJ/m<sup>3</sup> (37.8 MGOe) であり改善の余地は大きく、サマリウムコバルト磁石の高特性化が実現できれば、より広範囲な用途でのモータで小型化が図られ、社会の省エネルギー化に寄与することが可能である。

当社でも 2010 年代に特性改善を図るため合金組成と熱処理条件を見直し、従来材料(LM-30SH 材)では最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub> が 28~30 MGOe 程度であったものを 32~34 MGOe (LM-34SH 材)まで、10%以上の特性向上を量産レベルで達成した。しかし、当社材に関しても  $M_r$  から見積もられる最大エネルギー積の理論値 36 MGOe に比較するとそのポテンシャルを充分活用しているとは言えず、まだまだ改善の余地がある。この理論値との差異の原因は、主として減磁曲線の角形性が悪いためであるが、より微視的な視点では、合金組織の一部に磁氣的に弱い部分が存在し、低磁場から逆磁区が発生することに対応する。そこで、本研究では合金組織の様々な箇所の局所ヒステリシス特性を解析することにより、バルクの減磁曲線の角形性に及ぼす局所ヒステリシス特性の影響を解析した。

### 実験：

試料は、Sm(Co<sub>0.635</sub>Fe<sub>0.290</sub>Cu<sub>0.055</sub>Zr<sub>0.020</sub>)<sub>7.5</sub> の合金組成で表される当社開発材の「LM-34SH」材であり、その磁気特性は(BH)<sub>max</sub> が約 32 MGOe であった。実験方法は、まずブロック形状の試料を真空環境下で容易に破断するために、事前に 1×1×5 mm<sup>3</sup> のロッド状(長手方向が磁化容易軸)に加工した。SPRING-8 BL25SU の走査型軟 X 線 MCD 顕微分光装置に備わる試料準備チャンバーにて破断を行なった後、試料を大気に曝すことなく、測定チャンバーに搬送し、多軸スキャナユニット

にセットした。測定した面積は  $55.95 \mu\text{m} \times 60.00 \mu\text{m}$  であり、またスキャンステップは  $150 \text{ nm}$  であった。軟 X 線吸収測定は、Co- $L_3$  pre-edge( $774.0 \text{ eV}$ )、Co- $L_3$  edge( $778.5 \text{ eV}$ )、Sm- $M_5$  pre-edge( $1066.0 \text{ eV}$ )、Sm- $M_5$  edge( $1078.6 \text{ eV}$ )を用いて全電子収量 (TEY) 法で行い、2 台のアンジュレータギャップの開閉により、順次円偏光のヘリシティを切り替えて吸収測定を行うことで、左、右円偏光に対する吸収量マッピングを行い、それらの差分像(XMCD コントラスト)として磁区像を得た。なお、それらのエネルギー範囲において X 線ビーム径はおよそ  $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$  であった。観察視野は、元素濃度分布に相当する情報として視野範囲 ( $\square 60 \mu\text{m}$ ) に対する Sm、Co の各吸収強度マッピングを、5 視野で実施し、決定した。磁区の磁場依存性観察については、試料をスキヤナユニットごと磁場発生位置に搬送し、磁場下で磁区観察を行なった。さらに、磁場を段階的に変化させながら、各磁場条件下で XMCD コントラストによる磁区像を取得した。なお、各磁区像の取得に要する時間は約 30 分であった。

### 結果および考察：

予備試験により、逆磁区が粒界相を起点として発生するのが分かっていたため、粒界相を含む視野で観察を行なった。再現性も考慮し視野を変えて 2 回測定を行なったが、ほぼ同様の結果が得られることが確認された。Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>系磁石の組織は大別すると主相である結晶粒と結晶粒間に介在する粒界相、及び Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 3 相である[4]。この文献で検討された試料の合金組成は Sm<sub>0.67</sub>Ce<sub>0.33</sub>(Co<sub>0.73</sub>Fe<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.05</sub>Zr<sub>0.02</sub>)<sub>7.2</sub> であり、この試料の結晶粒界を横断するように SEM-EDX で Line 分析したところ、結晶粒界は結晶粒よりも Fe-rich で Cu-poor であった。また XMCD のマッピングで白色の非磁性組織は Sm 酸化物であることも示されている。一方、Sm(Fe<sub>0.328</sub>Cu<sub>0.055</sub>Zr<sub>0.017</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>bal</sub>)<sub>7.65</sub> (x=0.005, 0.010)の試料を TEM-EDX で分析したところ、粒界の方が Fe-poor で Cu-rich な組成であり[5]、これが試料の組成の違いによるものなのかそれとも分析手法によるものなのかは不明であるが、どちらとも主相と粒界相との成分組成に差があることを示している。また Sm 酸化物は高真空で破断された破面で生成されるものではなく焼結体の作製過程で生成するものであって、サマリウムコバルト磁石の焼結体には約 3000~4000 ppm 含有されている。図 1 に焼結体の破断面の SEM 像を示す。赤枠で示されている範囲はこの実験で XMCD 観察した領域を示している。矢印 1 で示されているのが粒界相である。矢印 2 で示されているのが Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> である。

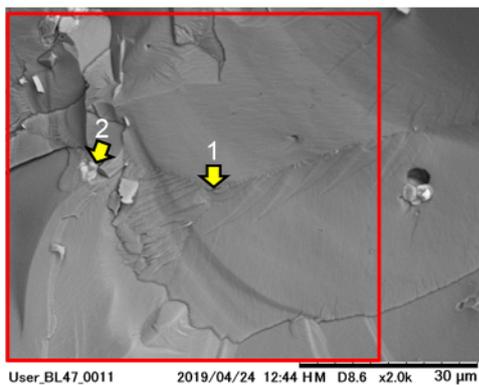
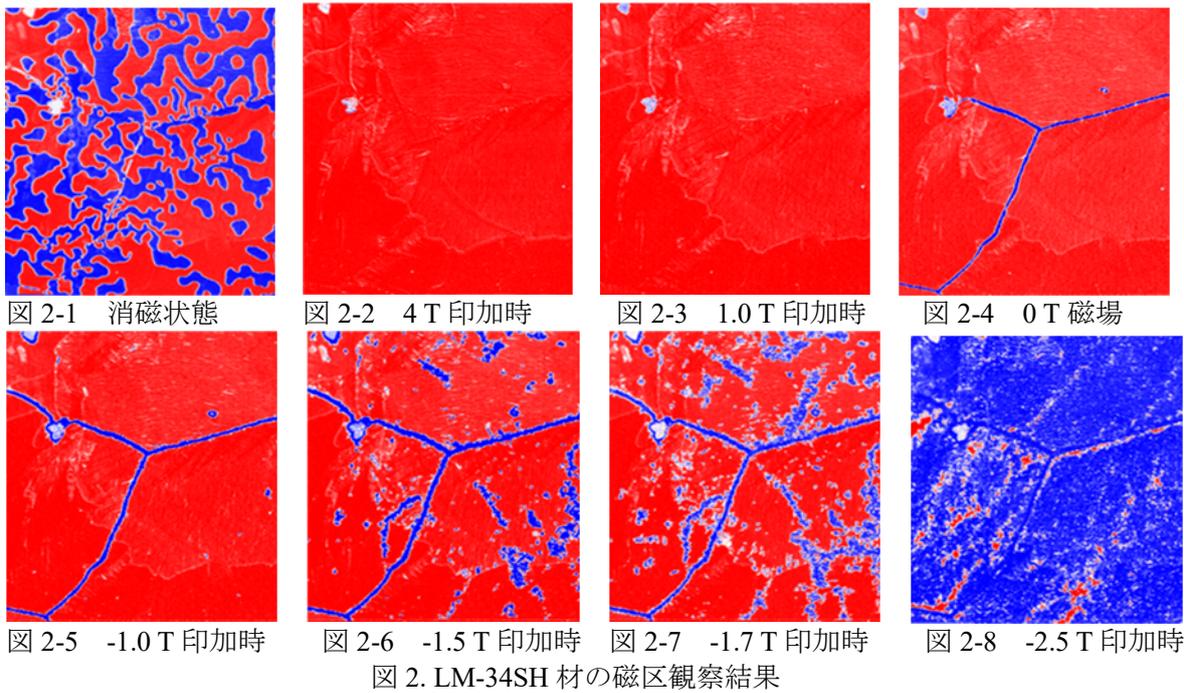


図 1. LM-34SH 材破断面の SEM 像

次にこの観察領域で消磁状態から完全着磁に必要な 4 T を印加後、段階的に印加磁場を下げて 0 T に至るまでの磁区観察結果を図 2-1~2-4 に示す。また、図 2-5 は-1.0 T、図 2-6 は-1.5 T、図 2-7 は-1.7 T、図 2-8 は-2.5 T の逆向きの磁場印加時の観察結果を示す。ここで正(負)の磁化領域を赤(青)で表現し、Co の磁気モーメントの光軸方向成分が光の進行方向と平行(反平行)であることを示す。白は磁気モーメントの同成分がないことを示している。なお、印加する外部磁場の正(負)は光の進行方向と平行(反平行)の配置とした。



この結果より、図 2-5 に示された-1.0 T 印加時までは粒界に沿って磁区の反転が観察されるが、粒内については  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  とと思われる部分以外には逆磁区は見られない。それが図 2-6 の-1.5 T に磁場強度が上がると粒内にも逆磁区が発生していることが分かる。図 2-7 の磁場強度-1.7 T では逆磁区の面積が徐々に拡大し、図 2-8 の-2.5 T では大部分が磁化反転しているが、一部初期の磁化方向を保持している領域も有している。なお、ここでは示されていないが-3.0 T を超えると磁化反転が完了されたことを確認している。従って、-1.0 T までは巨視的な磁化の低下は無く-1.5 T を超えると徐々に磁化が低下し、-2.5 T でほぼ磁化が零になると推察されるが、これは同試料を BH トレーサーで測定した減磁曲線の挙動と一致している。

次にこれらの磁区観察で得られた吸収係数を用いて局所的なヒステリシス曲線を解析した結果を示す。

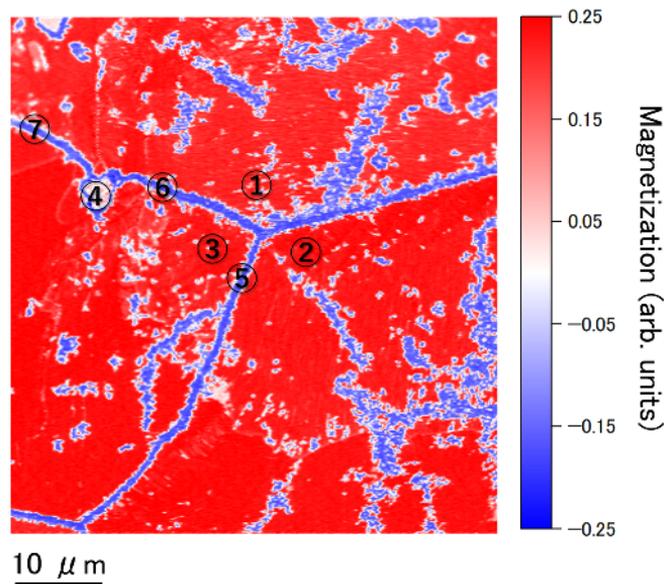


図 3. -1.7 T 印加時の磁区像：①～⑦M-H ヒステリシス特性解析位置

図 3 は逆磁界-1.7 T 印加時の磁区像であり図 2-7 と同一の図であるが、M-H ヒステリシス特性の抽出位置を①～⑦で示している。①～③は異なる結晶粒であり、④は  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  であり、⑤～⑦は粒界相である。それぞれの M-H ループを図 4-①～⑦に示す。ここで磁化の大きさは  $\text{CoL}_3$  吸収端エ

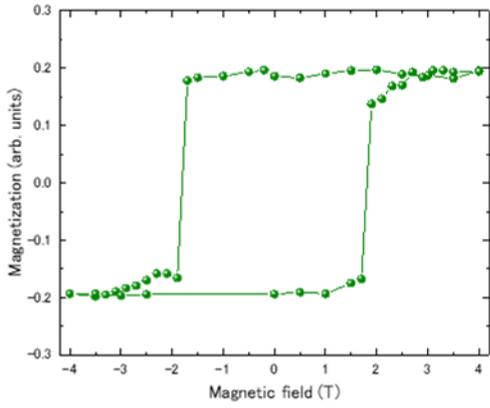


図 4-①

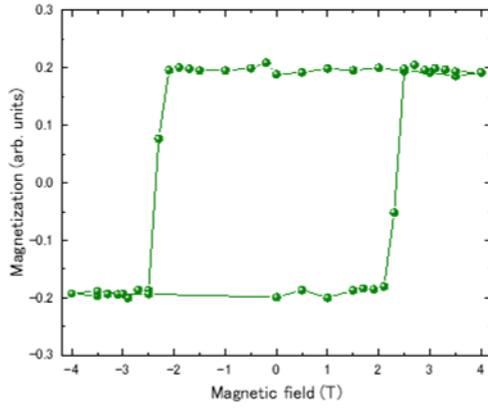


図 4-②

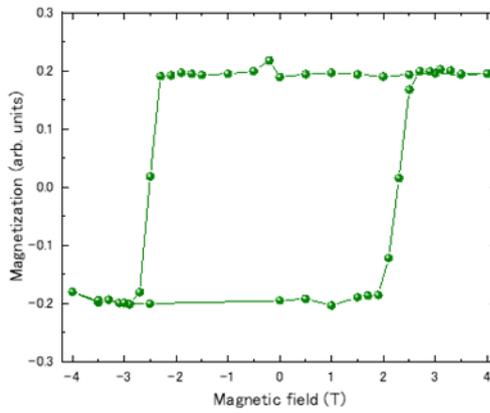


図 4-③

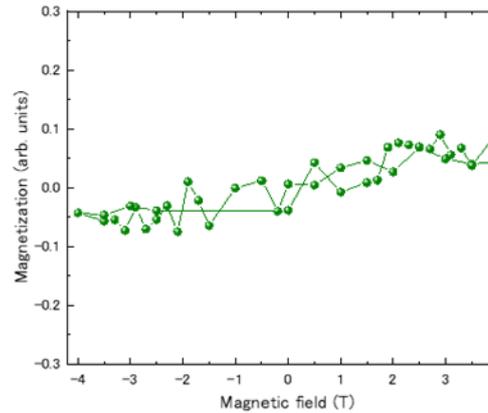


図 4-④

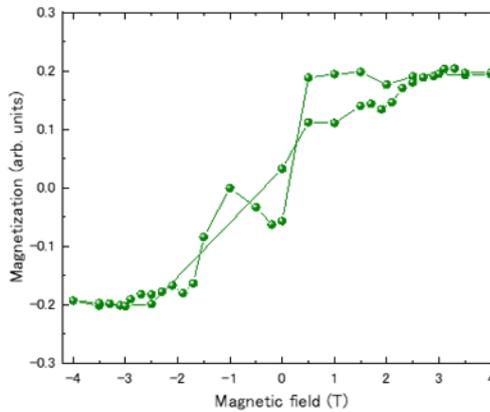


図 4-⑤

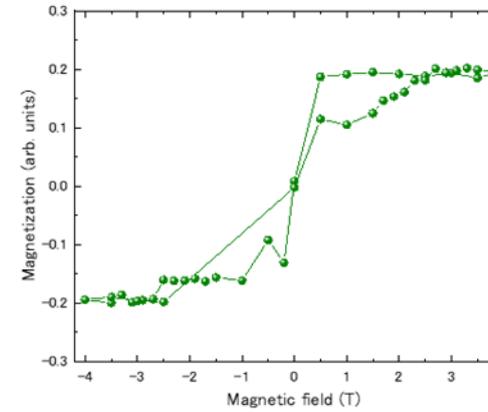


図 4-⑥

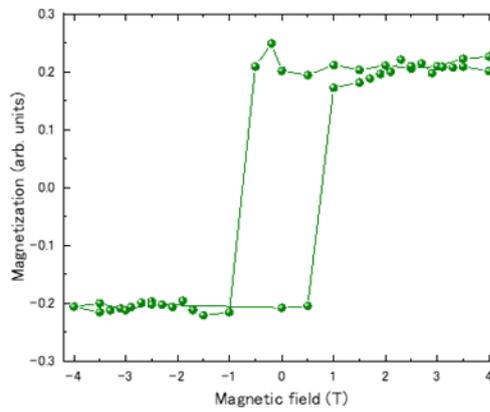


図 4-⑦

図 4. 図 3 の①～⑦解析位置に対応する M-H ヒステリシス特性

エネルギーでの XMCD 信号強度に比例することを利用し、任意単位を持つ相対量で示している。なお、X 線ビームと試料配置の制約から、磁化は試料表面に対して面直成分のみを検出している。

図 4-①～③は異なる結晶粒の M-H ループであるが、磁化はほぼ 0.2(arb. units)で一定である。一方、保磁力は 2 T 前後の保磁力を示しているが、①は-1.9 T で減磁するのに対し、②③は-2.3 T で減磁しており①に比べ僅かであるが大きい。これは結晶粒が保磁力分布を有していることを示しており、また磁区構造の変化から同じ結晶粒でも保磁力分布を有していると推察される。

図 4-④は Sm 酸化物のため磁性は有していないはずであるが、多少の磁化を示すのは周囲の影響を受けているためだと思われる。図 4-⑤～⑦はいずれも粒界相であり磁化は結晶粒と同等の 0.2(arb. units)を示している。一方、⑤、⑥の保磁力は明確には読み取れないような小さな値を示すのに対し、⑦は-0.5 T と-1.0 T で磁化が+から-へ大きく変化しており、0.7~0.8 T 程度の保磁力を有していることが分かる。従って、粒界相については大きく分けると軟磁性を示す部分と硬磁性を示す部分とに分類され、軟磁性を示す部分は図 2-4 で分かる通り無磁場状態で既に逆磁区が発生しているのに対し、硬磁性を示す部分は図 2-5 で分かる通り、-1.0 T の磁場で軟磁性の部分から伝播する形で磁化反転することが分かった。以上より、粒界相を硬磁性化することができれば、弱磁場での逆磁区発生が抑制されることが示唆され、Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 系磁石の角形性の改善に繋がることが期待される。

#### まとめ：

本研究により、Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 系磁石の粒界相の磁化反転の挙動が明確になった。この知見を活かして角形性の改善に繋げるためには、粒界相の軟磁性部分と硬磁性部分との起源を明らかにする必要があり、今後の更なる解析により実現していきたい。

#### 謝辞：

公益財団法人応用科学研究所の松浦裕先生には、サマリウムコバルト磁石の磁区構造において議論および御助言をいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献：

- [1] K. Ohashi, *J. Jpn. Inst. Metals Mat.*, **76**, 96, (2012).
- [2] Y. Yamashita *et al.*, 三菱重工技報, **47**(4), 12, (2010).
- [3] Y. Horiuchi *et al.*, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **63**, 1035, (2016).
- [4] Y. Matsuura *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **117**, 022409, (2020).
- [5] H. Machida *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **59**, 2101004, (2023).