

# 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 grain boundary in neodymium-iron-based magnets using soft x-ray MCD technique

広沢 哲<sup>a</sup>, 深川 智樹<sup>a</sup>, 西内 武司<sup>a</sup>, 中村 哲也<sup>b</sup>

Satoshi Hirose<sup>a</sup>, Tomoki Fukagawa<sup>a</sup>, Takeshi Nishiuchi<sup>a</sup>, and Tetsuya Nakamura<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 日立金属株式会社 NEOMAX カンパニー磁性材料研究所, <sup>b</sup>(財) 高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup> Magnetic Materials Laboratories, NEOMAX Co., Hitachi Metals, Ltd.

<sup>b</sup> Japan Synchrotron Radiation Research Institute/SPring-8

キーワード： 磁石材料、保磁力、表面敏感磁気測定、XMCD

### 背景と研究目的：

ネオジム磁石は現在利用可能な最も高性能な永久磁石であり、世界の年間生産量は10年前の約7倍（国内生産量は約2倍の1万トン）に達している。最近では特にCO<sub>2</sub>排出量低減化の切り札としてのハイブリッド自動車に搭載される高トルクモーターやエアコンのコンプレッサモーター、風力発電機等への需要増大が著しい。一般にエンジンの高温環境下ではDy添加磁石が用いられるが、原材料を中国からの輸入に頼らざるを得ない上に中国国内の需要急増が重なり、特にこの1年間で数倍もの価格上昇を被ることとなった。価格はなおも急激に上昇しており、このままでは現状の性能を維持した製品を生産できなくなる危機にある。そこで、現状のネオジム磁石の性能を維持したまま可能な限りDyを減らした製品開発を行うことが急務となっている[1]。

永久磁石の性能を向上させる場合にはDy添加の場合のように電子レベルで磁気異方性に作用を及ぼす方法以外にも、強磁性粒子サイズやその粒子を凝集させる際の粒界物質の磁気特性を制御する方法がある。後者は常温での基本性能を向上させて、高温で性能劣化があっても使用基準を満たせるようにするアプローチである。この組織制御で特に重要な要素は、直径約5 $\mu$ mのNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B結晶粒子を隣接する同粒子から磁氣的に孤立させることにある。それには磁石としての強さを低下させる「逆磁区」の3次元的な伝搬を孤立化により抑制する効果があると考えられている。これらの理解に従って、希少元素を減らす分、組織制御で性能を維持する方向で研究が進められている[2]。

このとき隣接する結晶粒を磁氣的に切り離す役目を担うのが粒界物質である。粒界物質は材料内部に泡の膜のように分布し材料の切断面を観察すると網の目状に見えるが、これまでの透過型電子顕微鏡(TEM)による調査から粒界の厚さは数nmに分布していることが分かっている[3]。また、電子プローブ局所分析(EPMA)やマイクロオージェ分光( $\mu$ -AES)、三次元アトムプローブ分析(3DAPM)等により粒界物質(粒界相)がNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(主相)よりNd含有量の多い相であると報告されている[4]。しかし、粒界物質の組成や厚さが分かっても、その物質が磁氣的な壁になっているかどうかの直接的な証拠が得られていないことが課題である。一方、本系材料では、試料を破

断した際の破断面が粒界面になる粒界破断が支配的であることが経験的に知られている。すなわち、試料劣化の少ない超高真空下で破断したうえで表面敏感な手法で磁気分析すれば、粒界の磁性を直接的に調べることができる可能性がある。

そこで本研究課題では、破断によって露出すると予測される粒界物質を、表面感受性の高い全電子収量法を用いた軟 X 線 MCD（以下、単に XMCD と書く）により選択的に明らかにすることを目的とした。

### 実験：

XMCD 実験は BL25SU に既設の電磁石式 XMCD 装置( $\pm 1.9$  T)を用いて行った。本実験で用いた試料は、全体の組成比が  $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$  となる焼結合金である。試料は事前に約  $2 \times 2 \times 10\text{mm}$  のサイズに加工し、超高真空状態の測定チャンバー内で破断した。磁場は磁化容易軸または困難軸方向に印加する 2 通りの実験を行った。また、破断面にある粒界の XMCD に対する寄与を段階的に変化させる目的で、破断試料表面をイオンスパッタ(条件： $P_{Ar} = 1.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ ,  $V_B = 0.5\text{kV}$ ,  $60\text{min.}$ )にて 1 回、および、2 回処理を施し、それぞれの場合における XMCD スペクトルとその強度の磁場依存性（元素選択磁気ヒステリシス）を調査した。

### 結果および考察：

図 1 に Fe  $L_{2,3}$ -edges と Nd  $M_{4,5}$ -edges における X 線吸収スペクトル(XAS)のスパッタ依存性を示す。Fe, Nd の XAS は、プリエッジ領域の吸収量がゼロになるようにバックグラウンド処理を施しており、さらに、Fe, Nd ともに吸収強度は Fe のエッジジャンプで規格化済である。

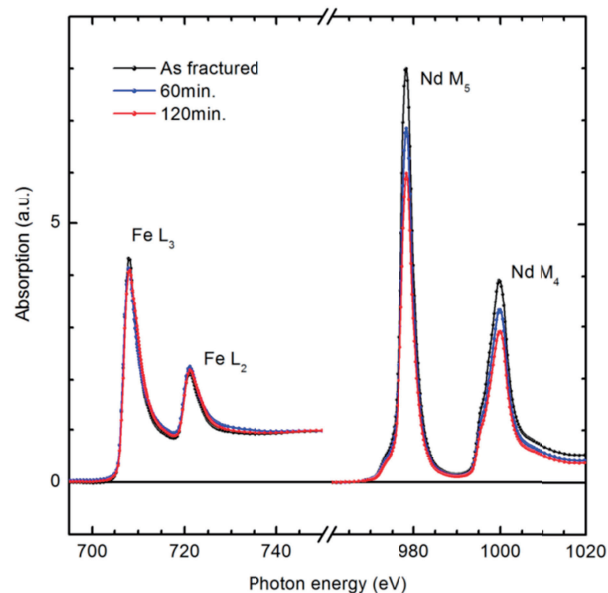


図 1. 破断後および Ar イオンスパッタ処理時間 60 分と 120 分とにおける Fe  $L_{2,3}$ -edges と Nd  $M_{4,5}$ -edges における吸収スペクトル(XAS)の比較

図 1 より、スパッタ処理により、Fe 濃度に対する Nd 濃度の割合が減少したことが分かる。この結果は現状で一義的には解釈できず、主に次の 2 通りの可能性が示唆される。① Nd-rich な表面粒界層がスパッタにより除去された、または、②主相（粒内相）における Nd の選択スパッタ

が生じた。

図2はFeとNdのXASにおける共鳴吸収強度で規格化したFe、NdのXMCD強度を、それぞれ、スパッタ時間に対してプロットしたものである。これらは、近似的に各元素の磁気モーメントに比例した量と見なせる。また、図2では各強度はスパッタを行う前の試料における実験値を1として示した。前述の①を仮定する場合、スパッタ時間が増すと常磁性の粒界層が除去されていくので、Fe、Ndともに1原子あたりの磁気モーメントは増大すると予測されるが、図2では挙動が異なる。一方、②を仮定すると、選択スパッタにより結晶が破壊されてアモルファス化すると予想されるため、Fe、Ndともに磁気モーメントが減少すると考えられるが、図2では60minスパッタ試料のFe磁気モーメントは増大しており、単調減少の予想と矛盾する。

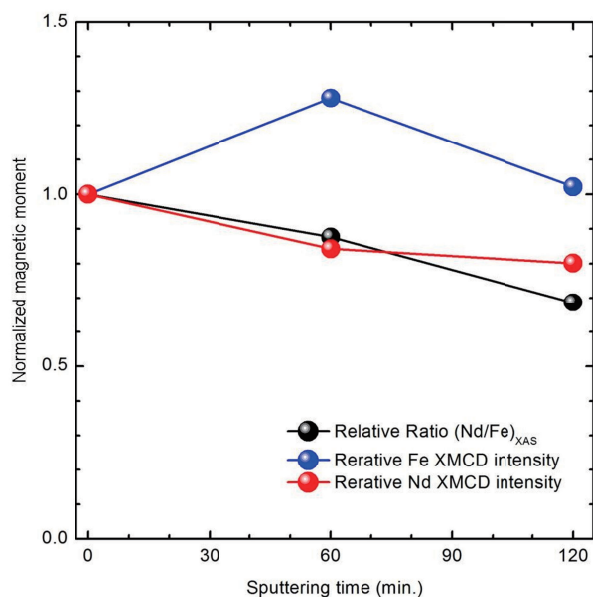


図2. FeとNdのXASにおける共鳴吸収強度で規格化したFe、NdのXMCD強度のスパッタ時間依存性

#### 今後の課題：

上述で示した結果では、XMCD強度のスパッタ時間依存性が、Fe、Ndともに単純なモデルでは説明できないことが解釈上の大きな問題となっている。今後も引き続き、粒界相の寄与についての統合的な理解に向けたXMCD測定・解析を行うことが必要であるが、そのなかで、スパッタ処理条件の最適化や粒界相を観測している証拠となる判断基準を見いだすことが具体的な課題である。また、スパッタ処理による方法と相補的な意味をもつ別の方法についても検討しており、今後はその有効性についても確認する必要がある。

#### 参考文献：

- [1] 杉本 諭、日本金属学会誌, **71**, (2007) 850.
- [2] 杉本 諭、日本磁気学会会員誌 (まぐね) **63**, (2011) 81.
- [3] W. F. Li, T. Ohkubo, T. Akiya, H. Kato, K. Hono, J. Mater. Res. **24**, (2009) 413.
- [4] W. F. Li, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, N. Hase, K. Hono, Acta Mater. **59**, (2011) 3061.