

公益財団法人
応用科学研究所
令和3年度研究成果報告書

第29号

RESEARCH REPORT
No.29
2022
RESEARCH INSTITUTE FOR APPLIED SCIENCES

目 次

1. 研究員による成果

鉄鋼材料の超多点硬さ測定・残留歪み測定と材料特性に関する研究.....	長江 正寛	1
大強度粒子加速器標的材として採用可能な超耐熱タングステン合金の 製造法に関する研究	長江 正寛	3
リサイクル炭素繊維を活用した高剛性 CFRP 遠心抄造法及び橋梁用 CFRP 補修工法の研究開発.....	長江 正寛	5
久保研究室の寄稿文	久保 愛三	8
応用科学研究所と歯車材料検査		

2. 特別研究員による成果

銀被覆ビスマス系および実用超電導線材の機械的および 電磁気的特性の評価.....	長村 光造	13
IEC 国際標準化	長村 光造	14
松浦研究員の公表論文.....	松浦 裕	15
Alignment and angular dependence of coercivity for $(\text{Sm,Ce})_2(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{17}$ magnets		
Observation of magnetization reversal process for $(\text{Sm,Ce})_2(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{17}$ magnets by soft X-ray magnetic circular dichroism microscopy		
$(\text{Sm, Ce})_2(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{17}$ 型磁石、Nd-Fe-B 焼結磁石およびフェライト磁石の 軟 X 線磁気円二色性(XMCD) の平均磁気特性と磁気測定の相関から導き出される 磁化反転プロセスについて		

3. 共同研究員による成果

エネルギーマネジメントにおける制御アルゴリズム開発	太田 快人	
	平田 研二	29
マイクログリッドにおける電圧安定性解析と安定性向上に資する 分散電源システムの制御系設計	舟木 剛	30
イオン拡散抵抗の測定評価と解析	安部 武志	32
リチウムイオン電池の被膜解析手法の開発	安部 武志	33
非線形動力学に基づく計測・制御系の設計	引原 隆士	34

研究員による成果

鉄鋼材料の超多点硬さ測定・残留歪み測定と材料特性に関する研究

材料評価・開発研究室 長江正寛

1. 目的

近年、コストカットへのさらなる要求と材料調達のグローバル化により、同一規格の鋼種であれば可能な限り安価な材料を求めようとする傾向が強まりつつある。しかしながら、それに伴い、歯車等の重要機械部品に関して、材料の品質に起因すると考えられる損傷事故が増えているのも事実であり、購入した鋼材の品質検査の重要性が高まっている。こうした背景から、我々は、数百～数千点のビッカース硬さを短時間で測定可能な「超多点自動 HV 硬さ測定装置」を開発し、超多点のマイクロビッカース硬さ測定は、鋼材の実用特性に影響しかねない組織、合金成分分布などの不均一性を顕在化し、素材や熱処理の良否の判断や、機械部品の損傷原因の推定に対して有益な指針を与えることを明らかにしつつある。また、X 線回折を用いた残留応力測定時に取得されるデバイ環形状のバラツキを評価する目的で、ポータブル型 X 線残留応力測定装置を連続多点自動測定出来るように改良し、鋼材品質との関連を明らかにする研究にも取り組んでいる。

今年度は前年度に引き続き各種鋼材の多点硬さ測定を行うとともに、X 線回折による多点残留応力・半価幅測定を行い、研磨状態が測定値に及ぼす影響について検討した。

2. 成果の一例

(1)被検面の仕上げ状態の影響

図 1 は浸炭焼入れされた DIN18Cr 製の大型歯車ピニオンシャフト断面の残留応力分布である。受け取り状態の被検面は荒研削された状態であり、硬化層表面付近を除いて被検面全体に非対称な引張残留応力が存在していることが分かる。荒研削の砥粒痕が消えるまで丁寧な面出し研磨を行うと、被検面は圧縮応力状態へと変化し、荒研削状態で見られた非対称な応力分布は認められない。その後 6 μ m のダイヤモンド研磨を行い、最終的にはコロイダルシリカによる鏡面研磨を行った。6 μ m ダイヤモンド研磨、鏡面研磨と仕上げていくにつれて圧縮残留応力状態が変化し、

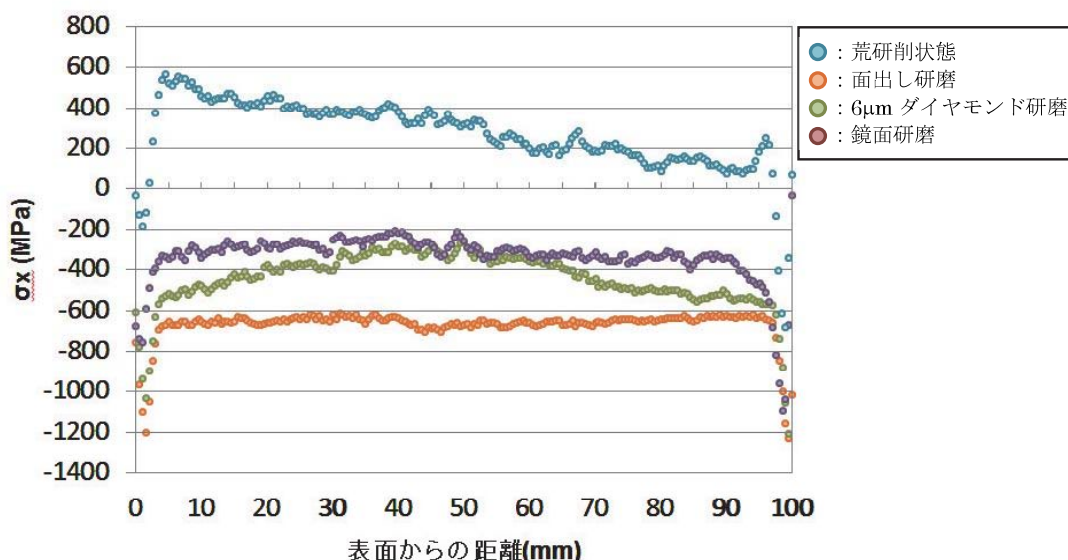


図 1 大型歯車ピニオンシャフト断面の残留応力分布

応力の絶対値が減少していくが、これは $\Phi 100\text{mm}$ の試料を手で保持しながら研磨したことに原因があるように思われる。砥粒が細くなるに従い、試料と研磨円盤との摩擦力は上昇するが、それに耐えるために手で押さえつける力も上げなければならないからである。

図2は各研磨状態におけるX線半価幅分布である。図1の残留応力分布とは異なり、研磨工程が精密になるにつれて半価幅が減少していることが分かる。硬さとX線半価幅の間には明確な相関があることが知られているが、研磨工程が精密になるにつれて、荒研削状態の加工硬化(変質)層が効果的に除去された結果であると考えられる。いずれにせよ、被検面の仕上げ状態は非常に重要であり、測定目的に応じて適切な研磨を行う必要がある。

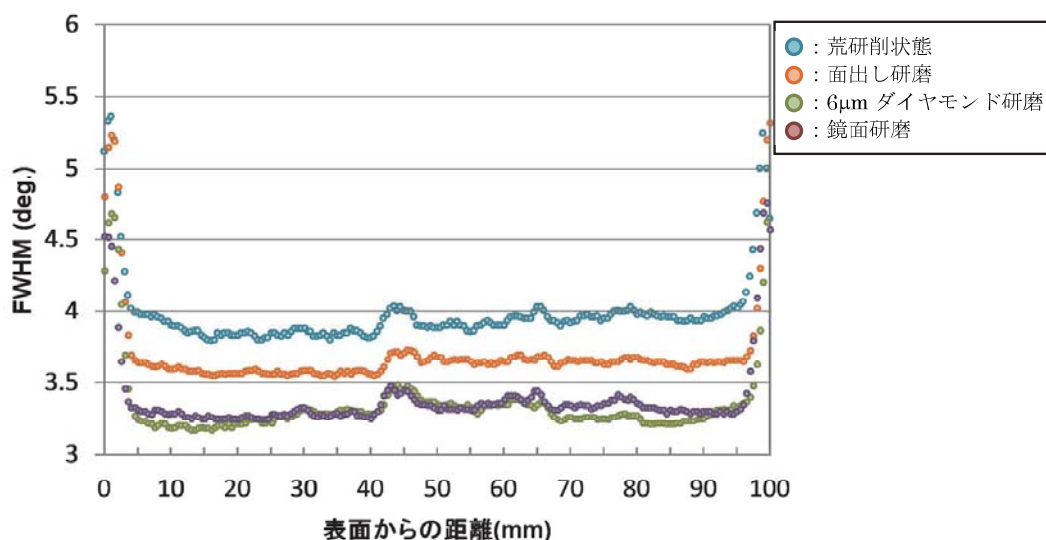


図2 大型歯車ピニオンシャフト断面のX線半価幅分布

(2)黒皮や加工目の影響

異なる条件で浸炭焼入れされたSCM415鋼丸棒について、表面に存在する黒皮(浸炭異常層)を少しずつ研磨除去しながら、X線回折による残留応力測定を行い、浸炭後のワーク表面の状態が測定結果に与える影響を検討した。一例として図3に異なる3種のTPにおける研磨状態による半価幅分布の変化を示す。試料番号6と10は比較的黒皮が薄いようであり、黒皮状態ではぼマルテンサイトの半価幅を示している。一方、試料番号8ではかなり黒皮が厚いと思われ、黒皮状態では低い半価幅を示している。半価幅分布の波打ちは、浸炭焼入れ前の機械加工痕の影響を強く受けた状態であると考えられ、試料番号8と10にもその影響は現れているようである。いずれの試料も $50\mu\text{m}$ の研磨により黒皮の影響は認められなくなった。研磨は耐水研磨紙を用いて丸棒軸方向へ一方向に慎重に行ったが、残留応力分布やせん断歪み分布は研磨の力加減や丸棒軸からの研磨方向のずれの影響を大きく受ける事が明らかとなった。

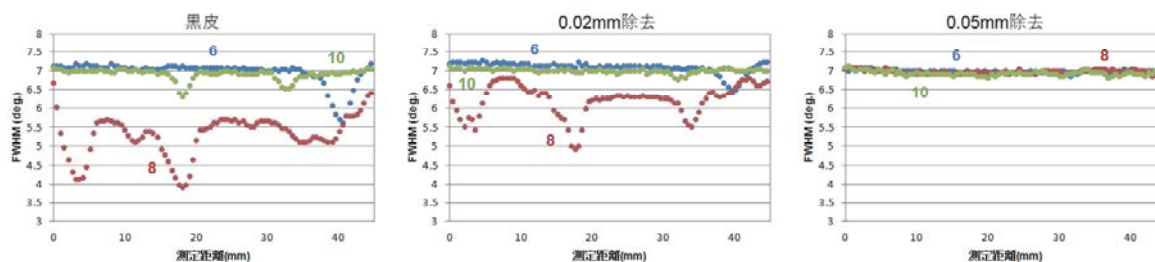


図3 異なる3種のTPにおける研磨状態による半価幅分布の変化

大強度粒子加速器標的材として採用可能な超耐熱タン グステン合金の製造法に関する研究

材料評価・開発研究室 長江正寛

科学研究費助成事業（基盤研究 B）（研究分担者として参加）

1. 目的

宇宙の起源や物質生命科学の解明を目指す大強度高エネルギー陽子加速器では、J-PARC COMET 第二期計画、J-PARC MLF 第二標的計画、米国フェルミ研究所 Mu2e 計画、欧州 ESS 中性子源計画などに代表されるように、中性子発生源である標的材料として高融点金属の一つであるタングステンが期待されている。高エネルギー陽子が標的材料に衝突する際には大きな熱が発生するため、標的材料には耐熱性や熱衝撃耐性も要求される。しかしながら、容易に調達が可能な純タングステンは、高温に曝されると再結晶化による脆化が起こるばかりでなく、高エネルギー陽子の照射による照射脆化の課題も抱えている。

本研究では、東北大の栗下らにより開発され、高エネルギー加速器研究機構に引き継がれた高強度・高靱性 W-TiC 合金の作製法を更に発展させることによって、W-TiC 合金よりも耐熱性に優れ、再結晶脆化・照射脆化の課題を解決し、従来の純タングステンと比較してビーム受入強度を飛躍的に高める W-MC 合金(Mは Zr、Ta 等)を完成させることを目的とする。

2. 成果

本研究課題において、応用科学研究所が分担する研究内容は、各種試作タングステン合金の電解研磨および TEM 観察である。試作タングステン合金の種類は以下に示す 5 種類である。

1. W-1.1%TiC He 雰囲気 MA GSMM 処理なし(HIP まま材)
2. W-1.1%TiC Ar 雰囲気 MA GSMM 処理なし(HIP まま材)
3. W-1.1%TiC He 雰囲気 MA GSMM 処理あり
4. TFGR W-1.2%TiC GSMM 処理あり
5. W-1.2%ZrC GSMM 処理あり

これらに対し $\Phi 3\text{mm}$ の円盤状試料への加工を行い、電解研磨を行った。電解研磨後の各試料の外観写真を図 1 に示す。試料 No.2 を除き、電解研磨面はいずれも金属光沢を有しており、TEM 観察が可能な状態であった。No.2 は Ar 雰囲気で MA 処理された試料であり、HIP ままの状態では Ar バブルが存在している可能性がある。電解研磨面が荒れたのはそれが原因であろう。

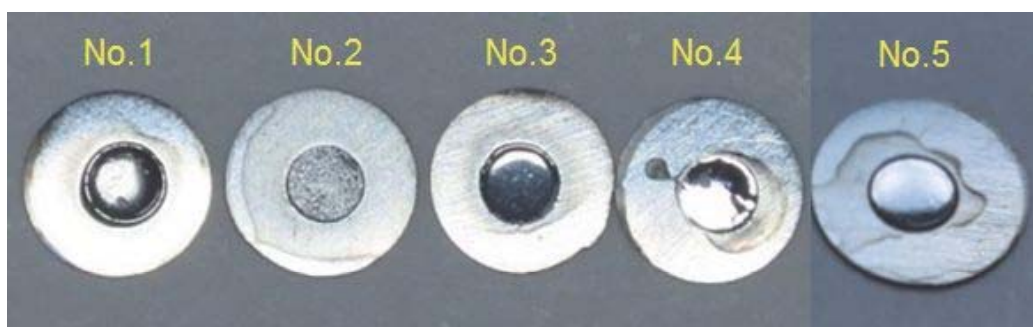


図 1 電解研磨後の各種タングステン合金の外観写真

コロナ禍の影響で、他機関の装置を借りて行う TEM 観察は思うように進捗しなかったが、本年度は No.5 の W-1.2%ZrC GSMM 体について TEM 観察を行った。図 2 に STEM 観察結果の一例を示す。1~2 μm 程度の W 結晶粒以外にサブ μm の析出粒子が分散していることが分かる。

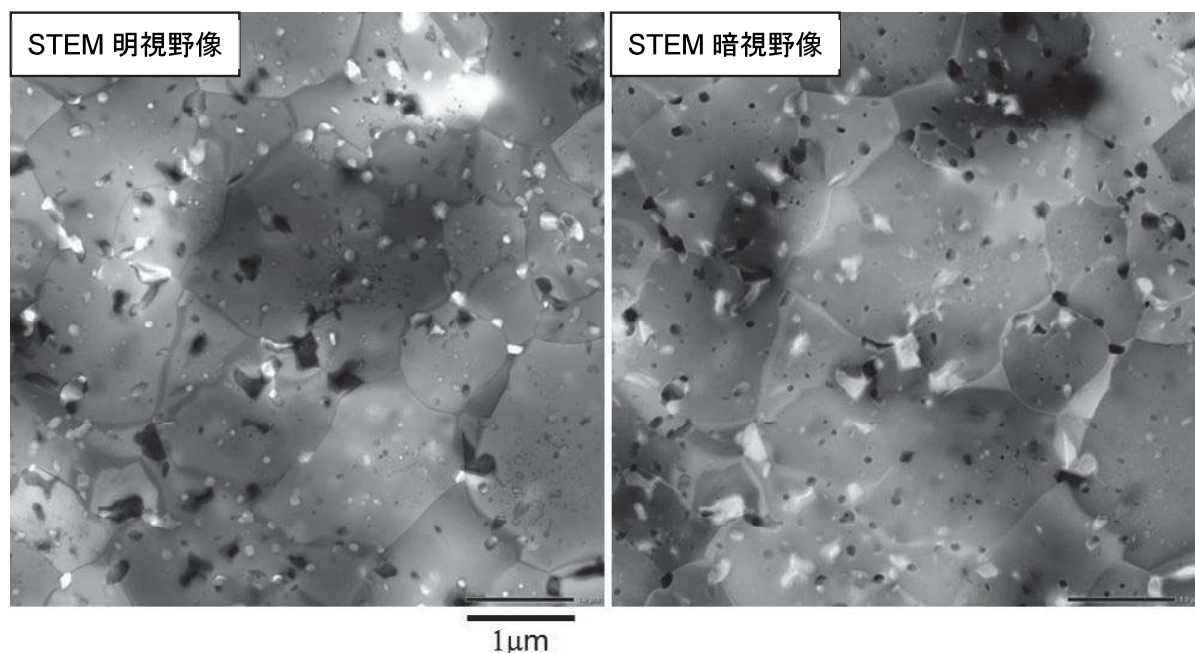


図 2 W-1.2%ZrC GSMM 体の STEM 観察結果

これらの析出粒子の種類(炭化物または酸化物)を確認するために、EDX による元素マッピングを行った。その一例を図 3 に示す。矢印で示す析出粒子からはジルコニウムと酸素のスペクトルが強く検出されることから、MA により強制固溶させた ZrC は酸化物として再析出していることが明らかとなった。本研究の狙いとするところは、炭化物として再析出させることであるが、合金作製工程のどこかの段階で酸素の混入があったと考えられ、今後の検討課題である。

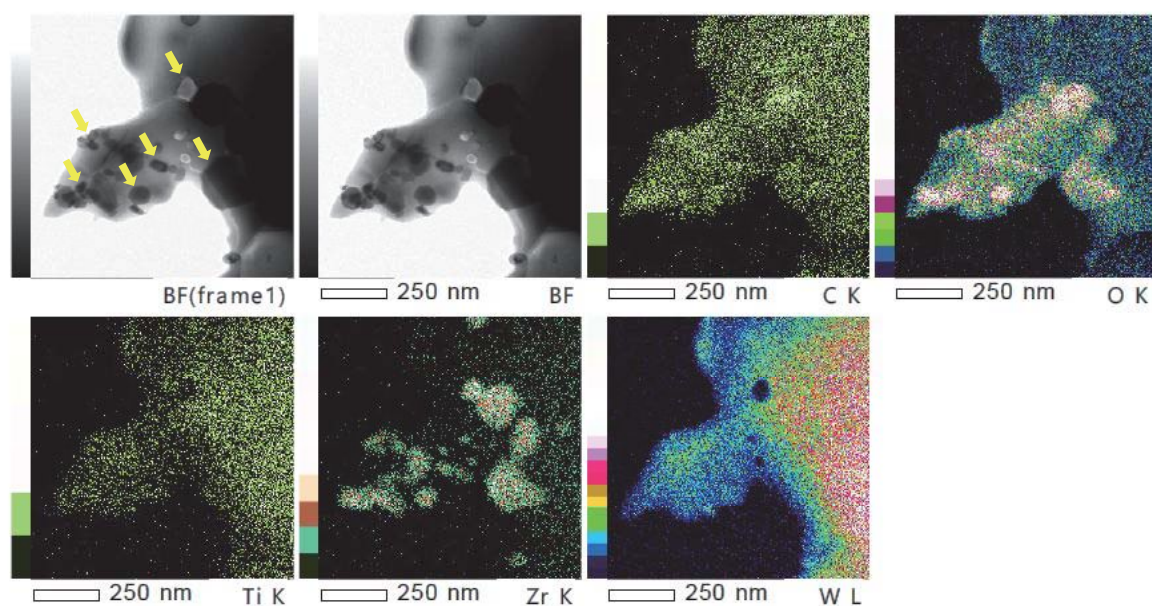


図 3 W-1.2%ZrC GSMM 体の元素マッピング結果

リサイクル炭素繊維を活用した高剛性 CFRP 遠心抄造法 及び橋梁用 CFRP 補修工法の研究開発

材料評価・開発研究室 長江正寛

令和 3 年度中小企業経営支援等対策費補助金（戦略的基盤技術高度化支援事業）

1. 目的

本事業では、用途開発が希求されているリサイクル炭素繊維を原料に使い、世界初の CFRP 遠心抄造法と過熱水蒸気を用いた加熱圧縮成形技術の確立により、従来製法では解決できなかった不連続炭素繊維の一方向化と高密度化を実現し、高強度・高剛性で安価なリサイクル CFRP 板を開発する。また、本製品を活用し、接着接合とボルト接合を併用した橋梁補修工法を開発することにより、老朽化が社会問題となっている橋梁補修の事業化を実現する。

本年度は、株式会社ワメンテクノが行う材料開発全般の支援を主目的とし、光学顕微鏡ならびに TEM 観察等による組織観察を行った。また、リサイクル CFRP 板に発生するマクロ的な空隙の存在を確認するために、X 線 CT スキャン測定による解析を試みた。

2. 成果

(1)高強度・高弾性リサイクル CFRP 板の組織観察

最終年度である本年は、材料開発全般の支援を主目的とし、光学顕微鏡ならびに SEM、TEM 観察によるリサイクル CFRP 板の組織観察を行った。図 1 は令和 2 年度後半に作製したリサイクル CFRP 板の断面の光学顕微鏡写真である。矢印で示すように、繊維と樹脂との間に数多くの隙間が認められる。一方、最終年度後半に引張弾性率 100GPa を達成したリサイクル CFRP 板（図 2）ではこの様な隙間が極めて少ないことが明らかとなった。

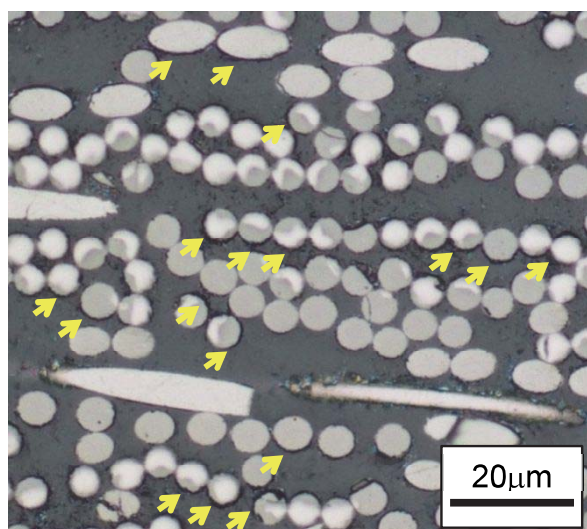


図 1 令和 2 年度後半に作製したリサイクル CFRP 板断面の光学顕微鏡写真

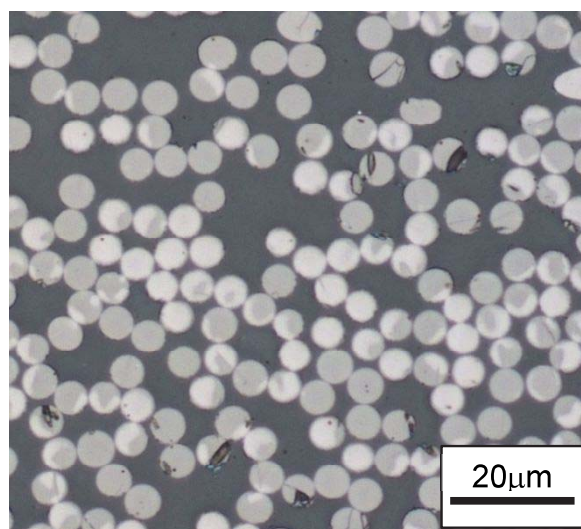


図 2 最終年度後半に引張弾性率 100GPa を達成したリサイクル CFRP 板断面の光学顕微鏡写真

図3は弾性率 100GPa 材の引張試験後の破面観察結果であるが、樹脂が凝集破壊しているばかりでなく、炭素繊維が脆性破壊している様子が認められ、繊維と樹脂の密着性が良好であり、試験荷重が炭素繊維へ十分に伝達されていることが確認できる。図4は弾性率 100GPa 材の STEM 明視野および暗視野像であるが、令和2年度に作製したリサイクル CFRP 板に見られたような繊維と樹脂との間の隙間は全く認められない。これらの結果から判断して、繊維の高配向化に加え、繊維と樹脂との間の密着性の向上がリサイクル CFRP 板の高強度・高弾性化に大きく寄与していることが明らかとなった。

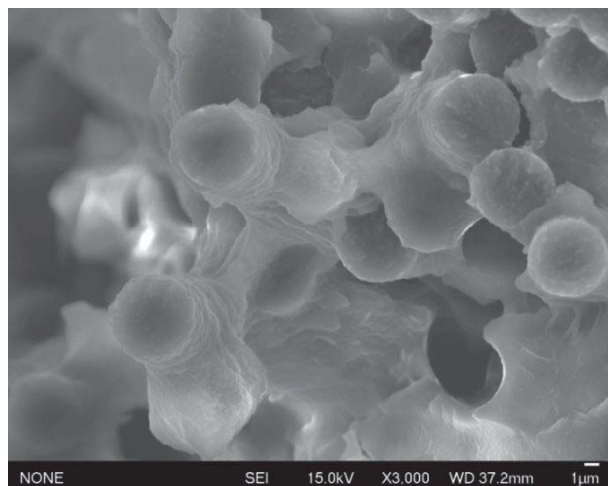


図3 引張弾性率 100GPa を達成したリサイクル CFRP 板破面の SEM 写真

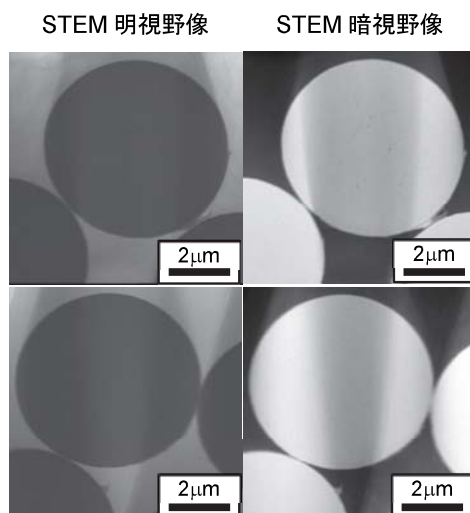


図4 引張弾性率 100GPa を達成したリサイクル CFRP 板の STEM 像

(2)リサイクル CFRP 成形体のマクロ構造解析

図5に関西大学で疲労試験が行われた後のリサイクル CFRP 長尺成形体(長さ 2m)の外観写真と、その様な成形体 7 枚について板厚方向に測定した超音波減衰率測定結果を示す。超音波減衰率測定は京橋ブリッジにおいて 1 枚の成形体につき端から端まで 21 カ所測定した。横軸の数字は測定位置の番号である。超音波減衰率測定の結果、板の両端近くでは比較的減衰率が大きく、板の長手方向中央部(測定位置 10 番付近)では減衰率が小さくなる傾向が認められた。この結果は、板の中央部分では何らかの理由で材料密度が低下していることを示唆している。その原因を確認するために、超音波減衰率測定を行った箇所と同一箇所について X 線 CT スキャン測定によるマクロ構造解析を行った。

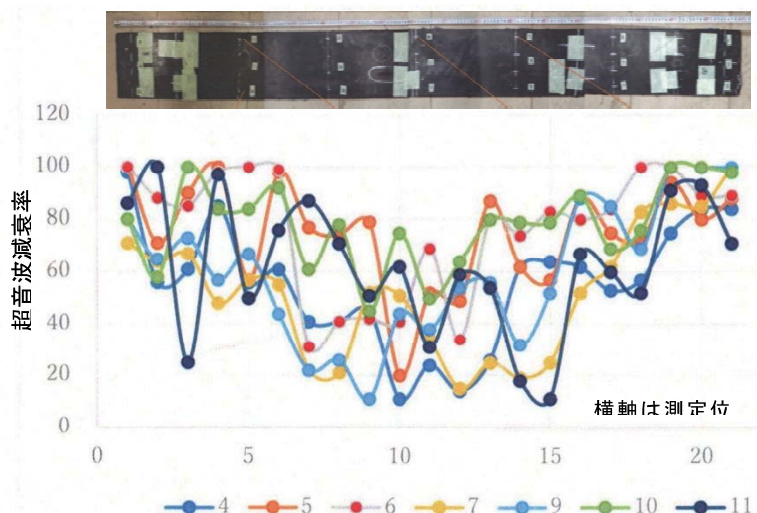


図5 疲労試験が行われた後のリサイクル CFRP 長尺成形体(長さ 2m)の外観写真および成形体 7 枚についての超音波減衰率測定結果

図 6 に超音波減衰率がそれぞれ異なる箇所について、減衰率測定箇所を中心とした 20mm 角範囲の X 線 CT スキャン画像（長手方向に垂直な断面のスライス像）を示す。CT スキャン画像中で黒く見えている粒状の組織はプレス成型時に発生したと考えられる空隙であるが、超音波減衰率の低下に伴い、空隙の存在数が明らかに増加していることが分かる。

以上の結果より、2m 長尺成形体の中央付近における超音波減衰率の低下は、空隙の発生による材料密度の低下に起因していることが明らかとなった。この成果は、超音波減衰率測定がリサイクル CFRP 板中の空隙の有無・程度を非破壊で確認する上で重要な基礎技術となり得ることを意味している。例えば本研究開発プロジェクトでは、リサイクル CFRP 板端部を TRS ボルトで補強する事で応力集中を緩和し、接着接合の信頼性を向上させることを狙いとしているが、超音波測定を用いることで、ボルト穴を開ける箇所に欠陥構造があるかどうかを現場での施工時に事前確認できるようになれば、疲労亀裂の発生を防止する意味で極めて大きなメリットをもたらすであろう。

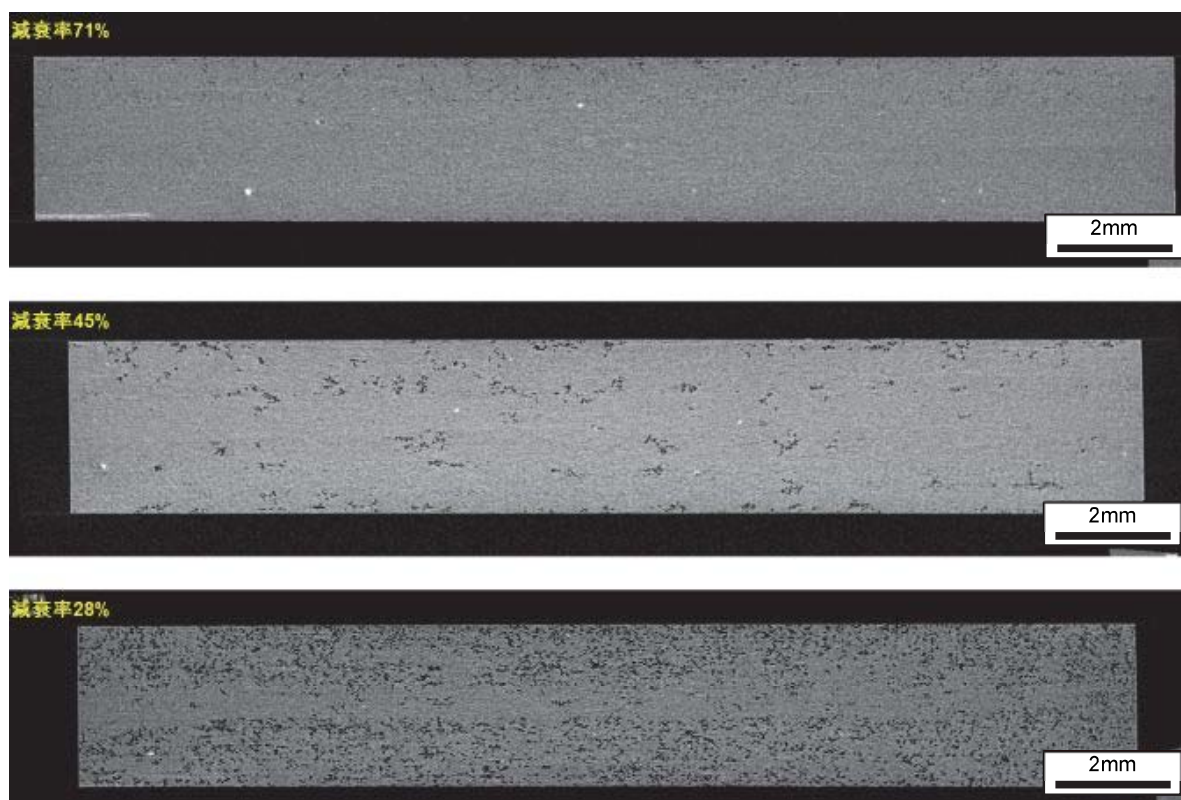


図 6 超音波減衰率がそれぞれ異なる箇所について、減衰率測定箇所を中心とした 20mm 角範囲の X 線 CT スキャン画像（長手方向に垂直な断面のスライス像）

3 年間にわたるプロジェクトにおいて、本研究所は、リサイクル CFRP 板の光顕、SEM、TEM 観察用試料の作製・観察技術、ならびにリサイクル CFRP 遠心抄造シート繊維配向分布の数値化技術やリサイクル CFRP 板の空隙の有無等の 3 次元的微細構造情報が得られる観察手法を確立した。これらの技術・手法を活用することにより、高弾性なリサイクル CFRP 板では炭素繊維・樹脂間の隙間が極めて少ないことを明らかにし、リサイクル CFRP 板に存在するマクロ的空隙を非破壊で確認可能な技術の基礎を確立するなど、高品位なリサイクル CFRP 板を製造する上での重要な指針を得る事が出来た。

報告書作成日 令和 4 年 4 月 19 日

久保研究室の寄稿文

久保研究室 久保愛三

令和3年度は、下記の発表があった。

応用科学研究所と歯車材料検査

一般社団法人日本歯車工業会 日本歯車工業会誌 JGMA NEWS

2022年 春号 (NO.59)

以下、寄稿文を掲載する。

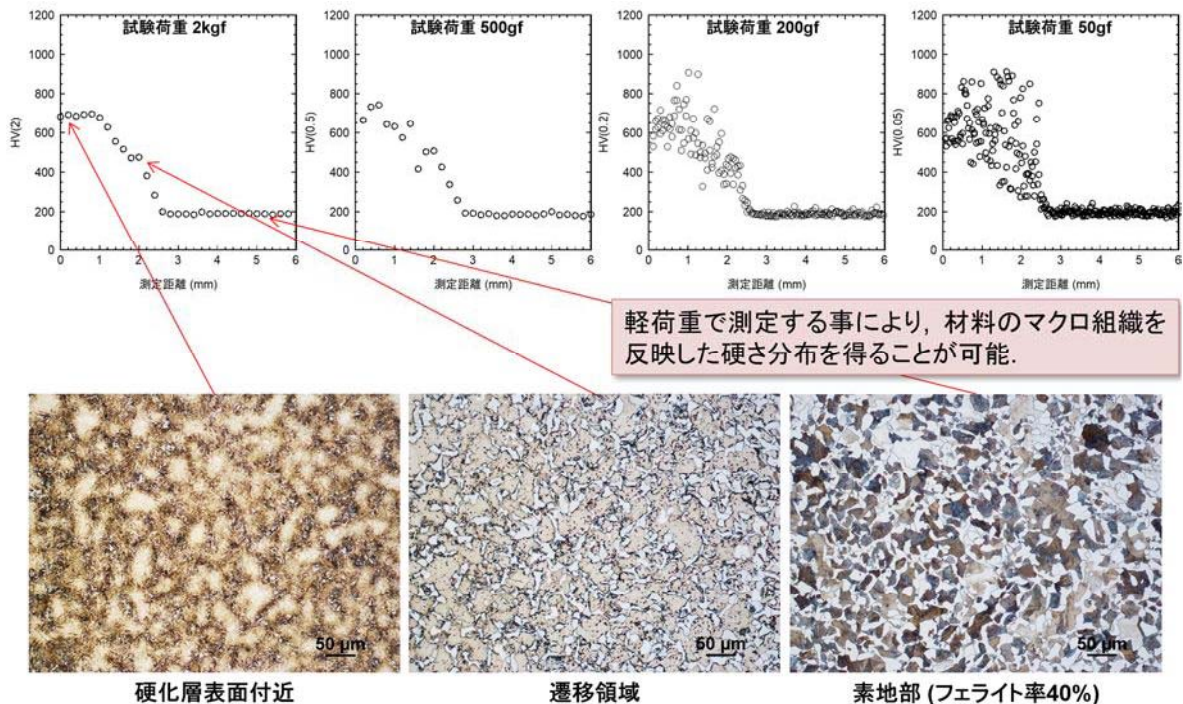
報告書作成日 令和4年6月14日

応用科学研究所と歯車材料検査

公益財団法人応用科学研究所 理事長 久保愛三

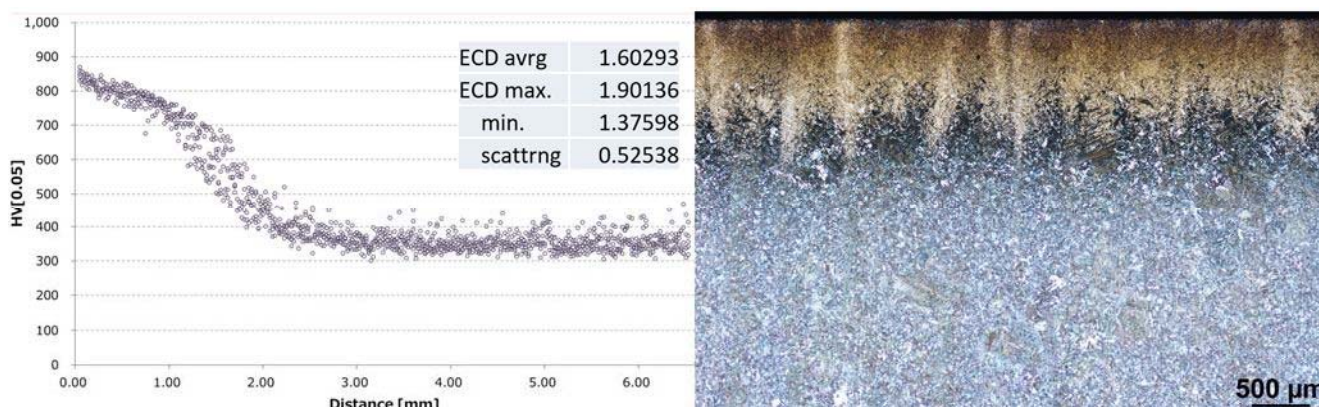
応用科学研究所は103年の歴史のある研究所で京都大学から歩いて5分の京都百万遍にあります。高周波焼入れ技術の日本発祥の研究所で、弊所の工場部分が独立して高周波熱錬という会社もできました。現在は高周波焼入れと独自技術のプラズマ窒化処理（化合物層が薄く悪さをしない）ならびに鋼材の確性試験で、政府の補助金なしで独自経営を続けている公益財団法人です。2007年に久保が研究所の理事になってから歯車材料についての相談や歯車加工法および鋼材の検査装置の開発も行うようになりました。

グローバル化で鋼材の調達に国境がなくなって値段勝負の時代になりました。そして、規格をクリアする鋼材をいかに安価に製造するかが鉄鋼技術になり、鋼材の品質低下に伴う歯車トラブルが目につくようになりました。その状況に対処するため、応用科学研究所は日本歯車工業会と共同して、経産省とJKAの補助金を受け、NIKONの協力のもとに高速多点自動硬さ測定装置を開発しました。鋼材の硬さHVを測る被検面には必ず介在物や錆・表面の微細な傷などがあり、また圧痕の周りに塑性変形の皺ができて影を作るため、自動硬さ測定機の測定精度は手動式測定装置よりかなり劣るのが通例です。しかし、開発した装置はすべての圧痕の写真を保持して疑義のあるHV値の確認と修正も可能な機能を備えており、50gの軽荷重で安定して高精度にHV値を測定できます。一般に硬さ検査は測定値がばらつかないよう大荷重で圧痕を作りHV値を計算します。したがって、かなり大きい圧痕径の平均としての硬さ情報しか得られません。しかし応用科学研究所で開発した測定装置では、軽荷重の測定で硬さのバラツキを評価できるようになりました。多くの調査研究の結果、HVのバラツキは鋼材や熱処理の品質に極めて相関の高いことが分かりました。この特性をうまく利用するため、日本歯車工業会規格 JGMA 9901-01:2020「歯車用鋼材のマイクロビッカース硬さ分布の多点測定法とその評価」が制定され、鋼材や熱処理の品質が定量的に評価できるようになりました。



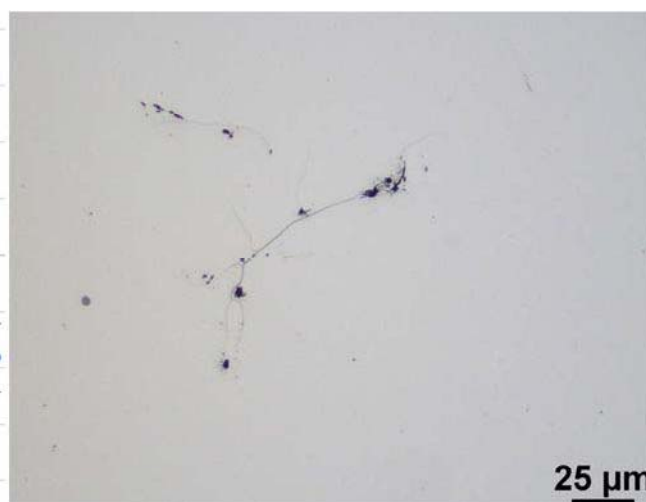
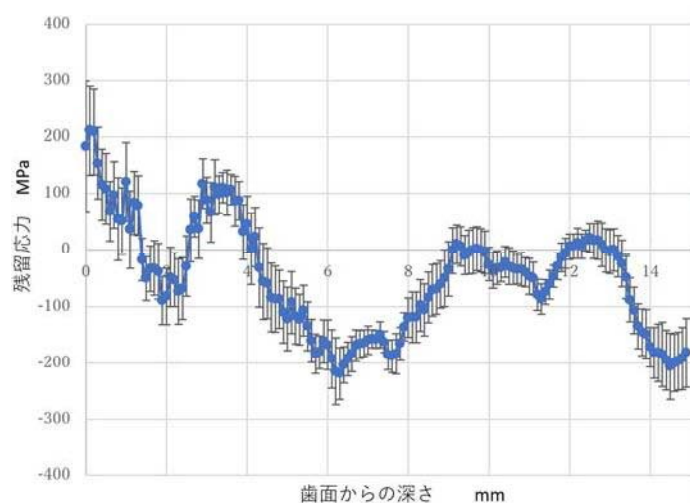
この図は S45C を高周波焼入れした例で、上最左図のように 2kg の大荷重で HV を測って正常に硬化層が出来ていると判断され、検収に合格したものです。しかし、これを 50 g で測定してみると、その HV 値は大きくばらついていました。材料の破損が材料中の最弱部から起こることを考えると、極めて問題含みの製品であったことが分かります。

近頃はミルシート付きの規格鋼材でも、実品質の低下しているものが多々あります。下左図は SCM420 の歯車を浸炭焼入れし、その歯面硬さのバラツキを深さ方向に調べた結果です。正常な材料の HV 分布は、表面で若干ばらつくが硬度低下の傾斜部ではバラツキが少なくなり、深部に至ってバラツキが再び増える状態を示します。しかし、この例では硬さ傾斜部でのバラツキが大きく、有効硬化層深さも決定できないような状況です。



この原因は右図に示すように合金元素成分が十分に拡散していないので焼きの入り方にムラが出来るためです。しかし、平均値としての合金成分%は規格に合格しており、この材料はミルシート付き鋼材として販売されています。近年この種の鋼材がかなり多く、使用者は自衛の策を講じる必要があります。

下の写真は事故を起こした浸炭焼入れ大形歯車の歯面材料の組織です。Cr、Mo、Ni 等の合金成分がうまく分散していないのは上と同様ですが、旧オーステナイト粒の大きさが通常より一桁近く肥大化していました。また、X線回折デバイ環の連続解析装置（応用科学研究所と㈱パルステックと共同で開発）で、HV 分布を測定したのと同じ個所の残留応力分布を調べたところ、浸炭硬化層内に引張の残留応力の発生が認められました。浸炭硬化層を常識外に厚くするために、非常に長時間浸炭処理が行われたことが、材料の悪さとも相まってネガとして現れたものと思われます。このような歯面が異物をクラッシュするなどすると、表面に近い浸炭硬化層内に脆性亀裂が発生し（下右写真）、それが歯面剥離を引き起こします。



近年、鉄鋼の重要性と品質維持のための努力が無視され、ここに紹介してきたように、鋼材と熱処理品質が低下しています。公益財団法人として応用科学研究所はそれを憂慮し、日本歯車工業会と共同して自衛のための手段を整備してきました。皆様とも協力して日本の機械工業を守りましょう。

特別研究員による成果

銀被覆ビスマス系および実用超電導線材の 機械的および電磁的特性の評価

特別研究員 長村光造

受託先名：住友電気工業株式会社

1. 目的

銀被覆ビスマス系線材および実用超電導線材とそれらの応用製品の改良のため製品の製作および使用環境で想定される様々な条件における機械特性および電磁気的特性を評価する。

2. 成果

本年度は主として(1)長尺テープ線材の局所応力—歪曲線の測定、(2) 高強度・高電気伝導度・高臨界電流密度線材の開発、(3) $R(95\%I_c)$ と $R_{0.2}$ との相関の解明、(4)圧縮試験等について研究を行った。

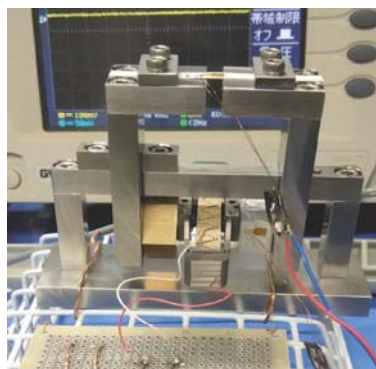


図1 新たに試作した繰り返し圧縮試験用の治具

テープ線材に圧縮応力を繰り返し負荷した時、応力—歪関係がどのように繰り返し回数とともに変化するかを調べた。最大負荷応力があるレベルを越えると劣化が始まるがその繰り返し回数依存性に興味ある変化が見られた。さらに局所的な機械特性を調べるために図1に示すような治具を試作した。BSCCO テープの臨界電流の引張・曲げ負荷依存性については昨年度に引き続き実験を行い、一軸引張歪と曲げ歪による臨界電流の変化に関する相関を定量的に明らかにした。これらの研究課題について、REBCO テープおよび MgB_2 線材についてもそれらの相関性について研究し、定量的な知見を得た。

3. 成果の公表

- (1) K.Osamura, H.Oguro, S.Machiya, Y.Hishinuma, H.Taniguchi; “Microstructure Dependence of Mechanical Property of Commercial MgB_2 Composite Wires” J. Cryo. Super. Soc, Jpn (低温工学) 56, 343 - 350 (2021)
- (2) 長村光造、町屋修太郎、Damian P. Hampshire ; “<110> および<100> 配向 REBCO テープの微細構造と臨界電流の歪依存性” 秋季低温工学・超電導学会講演概要集 1A-a05 (2021)
- (3) 長村光造、小黒英俊、町屋修太郎、菱沼良光、谷口博康 ; “工業化 MgB_2 線材の超電導・機械特性の微細組織依存性” 春季低温工学・超電導学会講演概要集 1B-p01 (2021)

報告書作成日 令和4年4月15日

IEC 国際標準化

特別研究員 長村光造

受託先名：IEC/TC90 国内技術委員会

1. 目的

実用超電導線材の超電導特性測定技術および超電導線材の分類に関する国際標準の制定

2. 成果

本年度も超電導技術に関する IEC・TC90 国際および国内専門委員会の技術委員会委員、ワーキンググループ WG2(臨界電流測定)、WG5(引張試験)および WG13(超電導線材)のグループリーダーとして国際標準作成の取りまとめを行った。

本技術委員会は主に実用超電導線材の試験方法を取り扱う組織であり、図 1 に示すように超電導特性自体および実用化するために必要な特性の標準化を扱う。実用超電導材料として実用化の要件を満たしたものとして Nb-Ti、Nb₃Sn、BSCCO、REBCO、MgB₂ の 5 種類の線材がある。それらの線材について臨界温度、臨界電流、交流損失等の特性の測定技術が標準化されてきた。

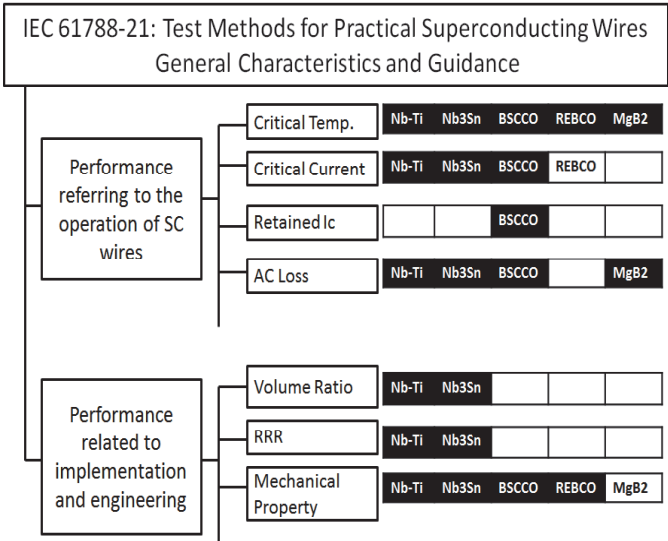


図 1 実用超電導線材に関する国際標準化の現状

またこれらの超電導線材は金属との複合体であり、金属成分の体積比、電気抵抗、機械特性が超電導線材全体の特性に影響を及ぼす。現時点では図 1 の黒の枠で示した項目が国際標準化されてきた。更に現在臨界電流の引張荷重依存性、低温における機械特性等の国際 RRR テストが実施されている。また国際超電導直流送電ケーブルの敷設技術に関する作業グループの立ち上げが承認され、2022 年度から活動を始めることになった。

本研究所ではこれらの標準化活動の中で臨界電流、機械特性に関する実験、それらのデータ解析、標準化のための公的文章作成、さらに国際超電導直流送電ケーブルのプロジェクトに積極的に関わっている。

松浦研究員の公表論文

特別研究員 松浦 裕

令和3年度は、下記5件の発表があった。

Alignment and angular dependence of coercivity for $(\text{Sm,Ce})_2(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{17}$ magnets
Material Transaction 62 (7), 1009-1012 (2021)

Observation of magnetization reversal process for $(\text{Sm,Ce})_2(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{17}$ magnets by soft
X-ray magnetic circular dichroism microscopy
SPRING-8/SACLA Research Frontiers 2020(2021)

$(\text{Sm, Ce})_2(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{17}$ 型磁石、Nd-Fe-B焼結磁石およびフェライト磁石の軟X線磁気円二色性(XMCD)の平均磁気特性と磁気測定との相関から導き出される磁化反転プロセスについて
Magnetization reverse process of $(\text{Sm, Ce})_2(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{17}$ magnets, Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets derived from the correlation between the demagnetization curve and the average demagnetization curve of soft X-ray magnetic circular dichroism
電気学会マグネティクス研究会資料 MAG-21-148, 17-22 (2021)

以上論文3件を、次頁に掲載する。

$(\text{Sm, Ce})_2(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{17}$ 磁石の保磁力配向度および角度依存性について
Alignment and angular dependence of coercivity for $(\text{Sm, Ce})_2(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{17}$ magnets
日本金属学会秋季大会 274 (2021)

Nd-Fe-B焼結磁石の磁気測定減磁曲線と軟X線磁気円二色性(XMCD)平均磁気特性減磁曲線の相関について
日本金属学会春季大会 256 (2022)

報告書作成日 令和4年3月17日

Alignment and Angular Dependences of Coercivity for $(\text{Sm}, \text{Ce})_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ Magnets

Yutaka Matsuura¹, Ryuji Tamura², Keisuke Ishigami³, Kazushi Sumitani³, Kentaro Kajiwar³ and Tetsuya Nakamura^{3,4}

¹Research Institute for Applied Sciences, Kyoto 606-8202, Japan

²Department of Materials Science and Technology, Tokyo University of Science, Tokyo 125-8585, Japan

³Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan

⁴International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

The alignment and angular dependences of the coercivity of $(\text{Sm}, \text{Ce})_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ magnets were investigated. The coercivity of an aligned magnet is slightly larger than that of the isotropically aligned magnet. This result differs from those of Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets. In regard to the angular dependence, the coercivity of $(\text{Sm}, \text{Ce})_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ magnets decreases from 0° to 40° and increases thereafter. The trend is similar to that observed in Ga-doped Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets and reproduces those expected from a Stoner-Wohlfarth model or a coherent rotation of magnetization, even though the magnetization reversals for these magnets proceed through the motion of magnetic domain walls. The angular dependence of the coercivity of isotropically aligned magnets agrees well with the calculation results for angles up to 50° obtained under the assumption that the magnetization of every grain reverses independently through the motion of magnetic domain walls. These results support strongly the conclusion that the coercivity of Ga-doped Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets, both which have an angular dependence similar to $(\text{Sm}, \text{Ce})_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ magnets, is determined by the motion of magnetic domain walls. [[doi:10.2320/matertrans.MT-M2020402](https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2020402)]

(Received January 7, 2021; Accepted April 5, 2021; Published May 21, 2021)

Keywords: coercivity, coercivity mechanism, magnet, permanent magnet, Sm-Co magnet, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ magnet

1. Introduction

SmCo magnets such as SmCo_5 -type magnets and $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ -type magnets are still important in various applications, especially applications used in high temperature environments of over 200°C and applications requiring high stability. These magnets are also attractive for their composition, being free of any heavy rare-earth element.

Magnetization reversal in $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ magnets is governed by the motion of the magnetic domain walls. The demagnetization of these magnets proceeds with the pinning and de-pinning of these walls and is principally driven through the difference in anisotropy energies of the $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$ and $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$ phases inherent in the cellular structures formed in the aging process.¹⁻³⁾ In their manufacture, these magnets receive different heat treatments after sintering, specifically, a solution treatment after which the coercivity (H_{cJ}) of a magnet is very low.⁴⁾ The cellular structures formed inside $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu})_7$ grains during the solution treatment moreover grow with the aging heat treatment; H_{cJ} for these magnets then increases. The behavior is quite different from those of Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets. The H_{cJ} for Nd-Fe-B magnets and ferrite magnets already emerges after sintering. The influence of aging temperature on the H_{cJ} is small compared with that for $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ magnets. The microstructures of as-sintered and as-aged Nd-Fe-B sintered magnets were reported by H. Sepehri-Amin *et al.*⁵⁾ For Nd-Fe-B sintered magnets, every $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grain is a single crystal. These grains are surrounded by the Nd-rich phase, called the grain boundary phase, and there are no pinning sites inside the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains.⁶⁾ Ferrite magnets have a similar structure as Nd-Fe-B sintered magnets; they are also reported to have a grain boundary phase.⁷⁾ Moreover, the H_{cJ} for Nd-Fe-B

sintered and ferrite magnets exhibits a grain-size dependence,⁸⁻¹¹⁾ whereas there are few reports showing that H_{cJ} of $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ magnets depend on their grain size. Hence, it seems that H_{cJ} of $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ magnets does not depend on their grain size because their coercivity is determined by microstructures present inside grains.

From the differences in magnetic properties of the initial magnetization curves, $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ magnets are classed as pinning-type, which means their coercivity is governed by the pinning and de-pinning of the magnetic domain walls. In contrast, Nd-Fe-B sintered magnets belong to the nucleation-type class, meaning the coercivity of these magnets is determined either by the coherent rotation of the magnetization caused by nucleation of the reverse magnetization in a defect for which weak anisotropy exists in the grain boundary or by the motion of a magnetic domain wall nucleating from an activation volume arising from thermal fluctuation.^{12,13)}

In verifying which mechanism governed the coercivity in Nd-Fe-B sintered magnets, the angular dependence of coercivity (ANDC) was analyzed, although establishing which was difficult. For Sm-Co magnets, the ANDC was reported for SmCo_5 magnets,¹⁴⁻¹⁶⁾ which have similar initial magnetization curves as Nd-Fe-B sintered magnets.

Our previous papers reported on the relationship between the alignment dependence of coercivities (ALDC) and ANDC for various Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets.¹⁷⁻²⁸⁾ From the ALDC, we concluded that the H_{cJ} of each magnet is determined by the motion of the magnetic domain walls associated with the crust of the grains and not related to a single grain. We also reported the ANDC of $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ and Ga-doped magnets and confirmed that their coercivities are also determined from the motion of the

magnetic domain walls even though the ANDC manifests as a coherent rotation.^{25,28)} In determining their coercivity mechanism, we remarked that the ANDC does not suffice; both ALDC and ANDC need to be examined for this determination.

We also reported magnetization reversals in $(\text{Sm}, \text{Ce})_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ magnets obtained using soft X-ray magnetic circular dichroism microscopy (XMCD). We confirmed that the H_{cJ} of these magnets is determined by the motion of the magnetic domain walls.²⁹⁾

However, there is no clarity regarding the ALDC and ANDC of $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ magnets. Below, we focus on this aspect for $(\text{Sm}, \text{Ce})_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ magnets.

2. Experiment

Isotropically aligned and highly aligned $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -type magnets, with the same composition $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$ reported in our previous paper,²⁹⁾ were used in this experiment. The magnets, provided by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., were cut and ground to $7 \times 7 \times 7 \text{ mm}^3$ cubes for measurements of their magnetic properties for the ALDC. For the ANDC, cylindrical magnets, each of 4 mm diameter and 4 mm length, were used. The easy magnetization direction of each was transverse to the cylinder's axis. The magnetic properties of the ALDC were measured with a pulse field magnetometer (TMP-2-08S25VT-C, Toei Industry Co., Ltd., Tokyo, Japan) with an 8 T (6.4 MA/m) magnetic field. For the ANDC measurements, the 8 T magnetic field was applied along with the easy magnetization direction for full magnetization. The magnetic properties were measured at various angles from 0° to 80° using a vibrating sample magnetometer (VSM-5, Toei Industry, Tokyo, Japan) with a 1.8 T magnetic field.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows the alignment dependence of the magnetization for $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$. The alignments used in this experiment were determined from $\alpha = B_r/J_s$, (B_r denoting the residual magnetization and J_s the saturation magnetization); the alignments of isotropically aligned and highly aligned magnets were 0.51, 0.96 and 1.0

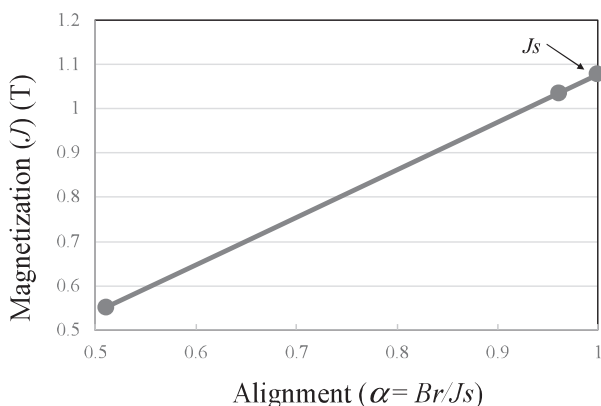


Fig. 1 Alignment dependence of the magnetization of $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$ magnets.

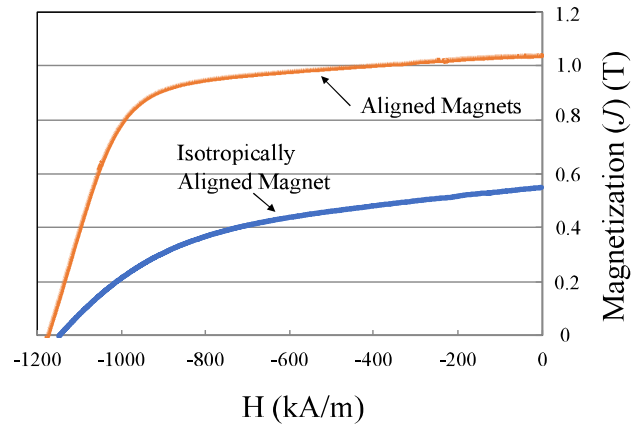


Fig. 2 Demagnetization curves for the aligned and isotropically aligned $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$ magnets.

respectively, where J_s is used for the magnetization of $\alpha = 1.0$. The magnetization of isotropically aligned magnets is almost half the saturation magnetization.

Figure 2 shows the demagnetization curves of our isotropically aligned and aligned magnets, their magnetic properties being respectively $Br = 0.551 \text{ T}$, $H_{cJ} = 1149 \text{ kA/m}$ with $\alpha = 0.51$ and $Br = 1.036 \text{ T}$, $H_{cJ} = 1175 \text{ kA/m}$ with $\alpha = 0.96$. In addition, the H_{cJ} for isotropically aligned magnets is slightly lower than that of aligned magnets. As we mentioned in our previous papers of Nd-Fe-B sintered magnets,^{20,21)} we expect their coercivities to decrease as the alignment improves when the motion of the magnetic domain wall determines the coercivity; by contrast, their coercivities should increase when the coherent rotation of magnetization determines H_{cJ} . However, the coercivity of the $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$ magnet is determined by the magnetic domain wall motion. Moreover, XMCD observations support this conclusion.²⁹⁾ We do not find the same relation observed in Nd-Fe-B sintered magnets including Ga-doped Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets. The H_{cJ} of these magnets always decreases as the alignment improves. This difference may arise from the difference in the origin of H_{cJ} .

After sintering and a solution treatment, the H_{cJ} of $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$ is very low, being similar to those of $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ magnets. High H_{cJ} emerges after the aging treatment.⁴⁾ However, Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets have high H_{cJ} after sintering.^{30,31)} Even though the H_{cJ} of Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets exhibits a grain-size dependence,⁸⁻¹¹⁾ there are few reports on the grain size dependence of coercivity for $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ -type magnets. These differences might be due to the different ALDC between Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets.

Figure 3 shows the ANDC of highly aligned magnets ($\alpha = 0.96$). The H_{cJ} of these magnets decreases from 0° to 40° and increases thereafter, the trend being similar to that of ferrite magnets and Ga-doped Nd-Fe-B sintered magnets.^{25,28)} The ANDC of these magnets appears similar to that obtained from the Stoner-Wohlfarth model. We explained the ANDC of ferrite magnets and Ga-doped Nd-

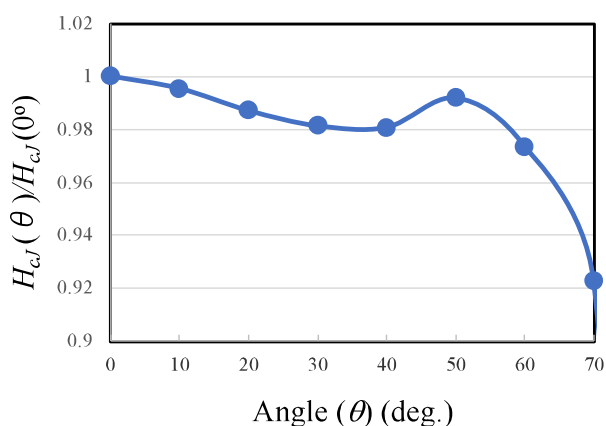


Fig. 3 Angular dependence of the coercivity of aligned $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$ magnets.

Fe-B magnets as arising from the motion of magnetic domain walls if the results from the ALDC of these magnets are used.^{25,28)} For $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$ magnets, the ANDC and the ALDC do not exhibit the correlation observed in Nd-Fe-B magnets and ferrite magnets and, at first glance, the ANDC appears identical to that from the Stoner-Wohlfarth model. Nevertheless, without doubt, the H_{cJ} of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -type magnets is determined by this domain wall motion.

Furthermore, the ANDC of the $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$ magnet supports strongly our hypothesis that the H_{cJ} of ferrite magnets and Ga-doped Nd-Fe-B sintered magnets is determined also by the motion of magnetic domain walls.

Figure 4 shows the ANDC of the isotropically aligned magnet of $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$ in a comparison with related calculations of a previous paper.²⁶⁾ The ANDC of these magnets agrees well with these calculations, which are obtained assuming that each grain undergoes an independent magnetic reversal through the motion of the magnetic domain walls for angles up to 50° and is similar to those of Nd-Fe-B sintered magnets, Ga-doped Nd-Fe-B sintered magnets, and ferrite magnets.^{25,26,28)}

The ANDC of isotropically oriented magnets also suggests that the motion of the magnetic domain wall determines the coercivity.

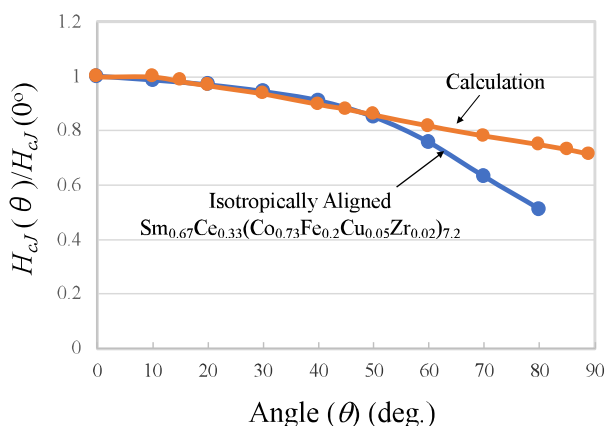


Fig. 4 Angular dependence of the coercivity of isotropically aligned $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$ magnets.

4. Conclusion

We found the ALDC of the $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$ magnet to be different from those of Nd-Fe-B sintered magnets, Ga-doped Nd-Fe-B sintered magnets, and ferrite magnets. The H_{cJ} of aligned magnets is slightly larger in value than that of isotropically aligned magnets. We did not find the same ALDC relation observed in Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets.

The coercivity of the $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$ magnet decreases from 0° to 40°, then increase at 50°, the trend being similar to that of Ga-doped Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets. At a glance, the ANDC of $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$ magnet is similar to that obtained from the Stoner-Wohlfarth model and the coherent rotation model of magnetization. However, from the XMCD results, magnetization reversals of this magnet proceed through the motion of the magnetic domain wall. We previously noted that the ANDC of Ga-doped magnets and ferrite magnets accounts for the magnetic domain wall motion even though their ANDC is similar to that of the Stoner-Wohlfarth model. These results support our claim that the discussion based only on the ANDC does is not insufficient for the explanation of coercivities, and both ALDC and ANDC are necessary, especially for Nd-Fe-B sintered magnets including Ga-doped Nd-Fe-B sintered magnets and for ferrite magnets. The ANDC of the $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$ magnet only appears similar to the magnetization behavior obtained from the Stoner-Wohlfarth or the coherent rotation model, to which the behavior of Ga-doped Nd-Fe-B sintered magnets and $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ is also similar.^{25,28)}

Finally, for angles up to 50°, the ANDC of isotropically aligned magnets agrees well with the calculation results. This result holds for Nd-Fe-B sintered magnets, Ga-doped Nd-Fe-B sintered magnets, and ferrite magnets.

Acknowledgments

This work was supported by the Japan Science and Technology Agency (JST), in part by the Collaborative Research Based on Industrial Demand under Grant JPMJSK 1617, and in part by the Japan Society for the Promotion of Sciences (JSPS) Grant-Aid for Scientific Research (KAKENHI) under Grant 17K06781. We thank Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. for providing magnet samples.

REFERENCES

- 1) J.D. Livingston: *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 5259.
- 2) J.D. Livingston: *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 1350.
- 3) L. Rabenburg, R.K. Mishra and G. Thomas: *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 2389.
- 4) T. Ojima, S. Tomizawa, T. Yoneyama and T. Hori: *IEEE Trans. Magn.* **13** (1977) 1317–1319.
- 5) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima and K. Hono: *Acta Mater.* **60** (2012) 819–830.
- 6) M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura and Y. Matsuura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 785–800.
- 7) Y. Kobayashi, E. Oda, T. Kawada and T. Nakagawa: Hitachi Metals Technical Report **33** (2017) 34–41.
- 8) P. Nothnagel, K.H. Muller, D. Eckert and A. Handstein: *J. Magn.*

- Magn. Mater. **101** (1991) 379–381.
- 9) K. Uestuener, M. Katter and W. Rodewald: *IEEE Trans. Magn.* **42** (2006) 2897–2899.
- 10) H. Sepehri-Amin, Y. Une, T. Ohkubo, K. Hono and M. Sagawa: *Scr. Mater.* **65** (2011) 396–399.
- 11) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, M. Gruber, T. Schrefle and K. Hono: *Scr. Mater.* **89** (2014) 29–32.
- 12) H. Kronmüller, K.-D. Dust and G. Martinek: *J. Magn. Magn. Mater.* **69** (1987) 149–157.
- 13) D. Givord, M. Rossignol and V.M.T.S. Barthem: *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259** (2003) 1–5.
- 14) D. Givord, P. Tenaud and T. Viadieu: *J. Magn. Magn. Mater.* **72** (1988) 247–252.
- 15) D. Givord, P. Tenaud and T. Viadieu: *IEEE Trans. Magn.* **24** (1988) 1921–1923.
- 16) Yu.G. Pastushenkov, O.B. Dyogteva, A.W. Shipov and K.P. Skokov: *J. Magn. Magn. Mater.* **157–158** (1996) 67–68.
- 17) Y. Matsuura: *J. Magn. Magn. Mater.* **303** (2006) 344–347.
- 18) D. Harimoto, Y. Matsuura and S. Hosokawa: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy* **53** (2006) 282–284.
- 19) D. Harimoto and Y. Matsuura: Hitachi Metals Technical Report **23** (2007) 69–72.
- 20) Y. Matsuura: Proceedings of the 22nd International Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and Their Applications (REPM2012), (2012) pp. 147–150.
- 21) Y. Matsuura, J. Hoshijima and R. Ishii: *J. Magn. Magn. Mater.* **336** (2013) 88–92.
- 22) Y. Matsuura, N. Kitai, R. Ishii, M. Natsumeda and J. Hoshijima: *J. Magn. Magn. Mater.* **346** (2013) 113–117.
- 23) Y. Matsuura, N. Kitai, R. Ishii, M. Natsumeda, J. Hoshijima and F. Kuniyoshi: *J. Magn. Magn. Mater.* **398** (2016) 246–252.
- 24) Y. Matsuura, N. Kitai, S. Hosokawa and J. Hoshijima: *J. Magn. Magn. Mater.* **411** (2016) 1–6.
- 25) Y. Matsuura: *IEEE Trans. Magn.* **54** (2018) 2101405.
- 26) Y. Matsuura, T. Nakamura, K. Sumitani, K. Kajiwarra, R. Tamura and K. Osamura: *AIP Adv.* **8** (2018) 056236.
- 27) Y. Matsuura, T. Nakamura, K. Sumitani, K. Kajiwarra, R. Tamura and K. Osamura: *AIP Adv.* **8** (2018) 015226.
- 28) Y. Matsuura, T. Nakamura, K. Sumitani, K. Kajiwarra, R. Tamura and K. Osamura: *IEEE Trans. Magn.* **55** (2019) 5100606.
- 29) Y. Matsuura, R. Maruyama, R. Kato, R. Tamura, K. Ishigami, K. Sumitani, K. Kajiwarra and T. Nakamura: *Appl. Phys. Lett.* **117** (2020) 022409.
- 30) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 2083–2087.
- 31) M. Tokunaga, M. Endoh and H. Harada: Proc. Int'l Workshop on RE Magnets and their Applications, Bad Sodan, FRG, 447, (1987).

Observation of magnetization reversal process for $(\text{Sm,Ce})_2(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{17}$ magnets by soft X-ray magnetic circular dichroism microscopy

$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ magnets, which have a higher saturation magnetization than SmCo_5 , have been developed in Japan [1]. In the beginning of 1970s, the magnetic properties of Sm–Co magnets were markedly improved to more than 240 kJ/m^3 in $\text{Sm}_2(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{17}$ magnets [2]. These magnets were used in small motors such as spindle motors for cassette tape players called “WALKMAN®”, acoustic applications such as small speakers, microphones or pick-up sensors, and motors used in wristwatches. Sm–Co magnets contributed to the realization of unprecedented small size and light weight of electric appliances. At the beginning of 1980, Nd–Fe–B magnets were invented, replacing the Sm–Co magnets, and have been used in various applications of not only small devices but also high-power devices such as the traction motors of hybrid and electric vehicles or the compressor motors of air conditioners. However, as these markets grow, significant resource problems arise. A small portion of Nd in Nd–Fe–B was replaced with heavy rare-earth elements of dysprosium (Dy) and terbium (Tb) to achieve the high coercivity necessary to enable the use of these magnets in high-temperature and high-demagnetization-field applications. Among rare-earth elements, Dy and Tb belong to precious metals; they are mainly produced in China and their resources are limited. Even though the Sm resources are almost 1/10 of the Nd resources, Sm–Co magnets do not require Dy or Tb and have good magnetic properties at high temperature above 200°C .

It is well known that the coercivity of $\text{Sm}_2(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{17}$ is determined by the magnetic domain wall motion. In the grain of this magnet, cellular structures of $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ and $\text{Sm}_2(\text{Co, Fe})_{17}$ phases exist, where almost 100 nm of $\text{Sm}_2(\text{Co, Fe})_{17}$ phases is surrounded by $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ thin platelet phases, and these $\text{Sm}_2(\text{Co, Fe})_{17}$ phases are separated from each other. Magnetic domain walls are pinned at the phase boundary of the two phases or are in the $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ phase. When the demagnetization field applied is greater than the pinning field, the magnetic domain wall jumps through this cellular structure and the coercivity can be determined. However, it was unclear where the initial reverse magnetic domain formed in the demagnetization

process and why the rectangularity (H_k/H_{cJ}) of the demagnetization curve, where H_k is defined as the magnetic field corresponding to 90% of remanence and H_{cJ} is the coercivity, is lower than that of Nd–Fe–B sintered magnets.

We investigated the magnetization reversal process for highly aligned $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$ by soft X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) microscopy at SPRING-8 BL25SU [3]. Figure 1(a) shows bulk demagnetization curves and Figs. 1(b–e) show the XMCD images obtained using the Co L_3 absorption edge in various magnetic fields indicated by circles in Fig. 1(a). In Figs. 1(b–e), the red (blue) region is where the magnetization is parallel (antiparallel) to the positive direction of the external magnetic field (H). White regions correspond to the neutral area in terms of magnetization or to nonmagnetic inclusions, which were identified as Sm oxide by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The magnetization saturated at +5.0 T. It was found that the initial magnetization reversal occurred at the grain boundary and in the vicinity of Sm oxide, as shown in Fig. 1(c). At -0.5 T , the reversal region extended into the grains (Fig. 1(d)), and reached the zero of magnetization i.e., coercivity (Fig. 1(e)).

Figure 2(a) is an enlargement of the area surrounded by the square in Fig. 1(d), where reversal extended into the grains at the grain boundary (Fig. 1(d)) and in the vicinity of Sm oxide (Fig. 1(e)). The local demagnetization curves for each position

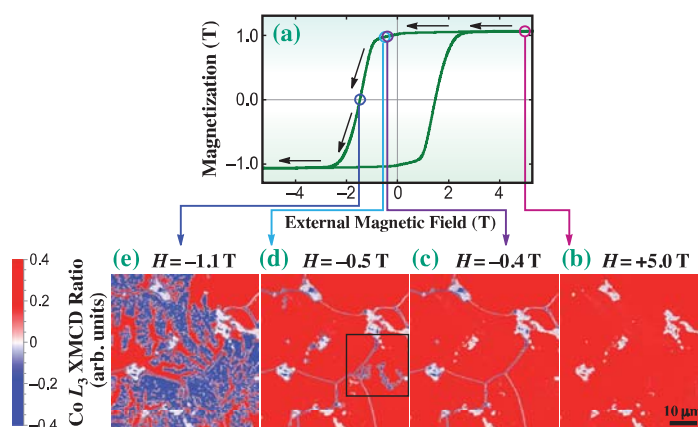


Fig. 1. Bulk demagnetization curve of anisotropic $(\text{Sm, Ce})_2(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{17}$ magnets (a) and XMCD images obtained using Co L_3 absorption edge under external magnetic fields of $H = +5.0 \text{ T}$ (b), -0.4 T (c), -0.5 T (d) and -1.1 T (e). [3]

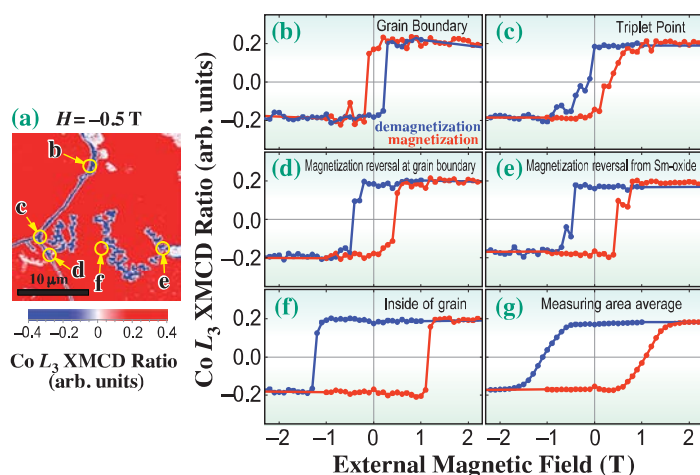


Fig. 2. Enlarged XMCD image (a) of the area surrounded by the square in Fig. 1(d), where initial magnetization occurred at grain boundary (b) and in the vicinity of Sm oxide, followed by magnetization reversal areas extending into grains from the grain boundary at (d) and the vicinity of Sm oxide at E in Fig. 2(a). (b)–(f) Local demagnetization curves at (b) to (f) marked in (a). (g) Average of local demagnetization curves of entire measurement area. [3]

marked by yellow circles in Fig. 2(a) are shown in Figs. 2(b–f); these were evaluated from the Co L_3 -edge XMCD signal intensity. The average local demagnetization curve of the entire measurement area is shown in Fig. 2(g). It was found that the coercivity and rectangularity in local magnetic properties are different between those inside the grain (Fig. 2(f)), at the grain boundary (Fig. 2(b)), at a triplet point (Fig. 2(c)), at the starting point where a reversal domain extends into a grain (Fig. 2(d)), and in the vicinity of Sm oxide (Fig. 2(e)). It was verified that H (–0.5 T) in Fig. 2(d) agrees well with H where their magnetization starts to decrease in Fig. 2(g). To verify the composition differences between grains and the grain boundary and the vicinity of the Sm oxide, EDX line scanning was

applied. Figure 3 shows the results of line scanning for Co, Fe, and Cu in the peripheral region of the grain boundary, and for Sm, Co, Fe and Cu in the vicinity of Sm oxide. At the grain boundary, it was confirmed that the amount of Fe increases and that of Cu decreases, and in the vicinity of Sm oxide, the amounts of Cu, Fe, and Co decrease and that of Sm increases.

Using the cutting-edge visualization technology of XMCD microscopy, the factors causing the deterioration of coercivity for $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ magnets were clarified and directly detected by the observation of the magnetization reversal process. The coercivities of these magnets could be increased by the improvement of the process of removing Sm oxide and by the improvement of the composition of the grain boundary.

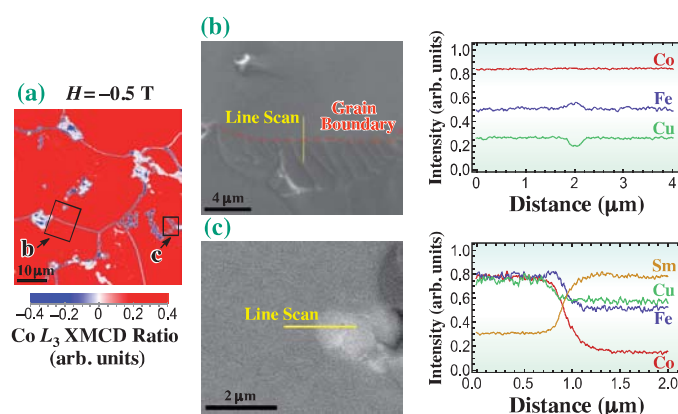


Fig.3. (a) Co L_3 XMCD image under external magnetic field of –0.5 T. Secondary electron microscopy images and results of line scanning at grain boundary (b) and in the vicinity of Sm oxide (c). [3]

Y. Matsuura^{a,*}, R. Tamura^b, K. Ishigami^c and T. Nakamura^{c,d}

^aResearch Institute for Applied Sciences

^bDept. of Materials Science and Technology,
Tokyo University of Science

^cJapan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)

^dInternational Center for Synchrotron Rad. Innovation Smart,
Tohoku University

*Email: yutaka.matsuura@rias.or.jp

References

- [1] H. Senno, Y. Tawara: IEEE Trans. Magn. **10** (1974) 313.
- [2] T. Ojima *et al.*: IEEE Trans. Magn. **13** (1977) 1317.
- [3] Y. Matsuura, R. Maruyama, R. Kato, R. Tamura, K. Ishigami, K. Sumitani, K. Kajiwara and T. Nakamura: Appl. Phys. Lett. **117** (2020) 022409.

(Sm, Ce)₂(Co, Fe, Cu, Zr)₁₇ 型磁石、Nd-Fe-B 焼結磁石および フェライト磁石の軟 X 線磁気円二色性 (XMCD) の平均磁気特性と 磁気測定との相関から導き出される磁化反転プロセスについて

松浦 裕 ((公財) 応用科学研究所) *

Magnetization Reverse Process of (Sm, Ce)₂(Co, Fe, Cu, Zr)₁₇ Magnets, Nd-Fe-B Sintered Magnets and Ferrite Magnets Derived from the Correlation between the Demagnetization Curve of Magnetic Measurements and the Average Magnetization Curve of Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD)

Yutaka Matsuura, (Research Institute for Applied Sciences)*

The correlation between the average magnetic properties of a fractured surface obtained from the soft X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) and the demagnetization curve obtained from the magnetic measurement in (Sm, Ce)₂(Co, Fe, Cu, Zr)₁₇ magnets, Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets was investigated. The demagnetization curves of XMCD agree well with the demagnetization curves of the magnetic measurements when the demagnetization factors and the magnetic after effect are included in the demagnetization curve of XMCD. The demagnetization curve of XMCD thus reflects well the magnetic properties of bulk magnets. The XMCD observation of (Sm, Ce)₂(Co, Fe, Cu, Zr)₁₇ magnets reveals a magnetization reversal at grain boundaries and near Sm-oxides from zero to ~ -0.5 T. At -0.5 T, the area of magnetization reversal extends inside the grains and the magnetization reverse proceeds inside the grains and reaches coercivity. A magnetic field of -0.5 T on the demagnetization curve of XMCD is close to H_k on the demagnetization curve of the magnetic measurement. The same method was applied and discussed to the magnetization reversal for Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets.

キーワード：永久磁石，減磁曲線 2，軟 X 線磁気円二色性 3，Sm-Co 磁石 4，Nd-Fe-B 焼結磁石 5，フェライト磁石 6，
(Permanent Magnet, Demagnetization Curve2, Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism3, S-Co Magnet4, Nd-Fe-B Sintered Magnet5, Ferrite Magnet6)

1. はじめに

永久磁石はモータや電子機器の省エネルギーのキーとなる材料として注目されている。近年、自動車の省エネルギーや排出ガス抑制のため電気自動車やハイブリッド車が注目されており、永久磁石の高性能化に対する期待はこれまで以上に高まってきている。永久磁石材料は用途に応じて色々な材料が開発され、実用化されてきた。中でも、Nd-Fe-B 焼結磁石や Sm-Co 磁石に代表される希土類磁石とフェライト磁石は、自動車用モータや家電用モータに多く使われており、今後更なる需要が見込まれている。Nd-Fe-B 焼結磁石は主に電気自動車やハイブリッド自動車の駆動用ブラシレスモーターやフルレンジの電動パワーステアリング(EPS)として、フェライ

ト磁石は自動車の補機モータの DC モータに多く使われている。また Sm-Co 磁石は Nd-Fe-B 焼結磁石より高いキュリー温度を持っていることから、残留磁束密度(B_r)および保磁力(H_{ω})の温度係数が小さいことから、高い温度領域あるいは信頼性を要求される用途に使われている。

この様に、これら磁石はその特徴を生かして使われることで多くの用途をカバーできる様になってきている。しかし、Nd-Fe-B 焼結磁石では H_{ω} を上げるため Dy や Tb 等希少資源である重希土類が使われており、今後これら重希土類の使用量を使うことなく高い保磁力を達成することが求められている。Sm-Co 磁石やフェライト磁石でも同様に磁石特性の改善は要求されている。

磁石特性の改善、中でも H_{ω} を高めるためには、これら磁

石の磁化反転プロセスを明らかにすることにより、保磁力の向上を目指すことが重要であると考えられる。

これまで $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型磁石の保磁力は焼結後の熱処理により、 SmCo_7 結晶内部で Cu リッチな SmCo_5 相と Fe, Co リッチな $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相の析出が起これ、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相を取り囲む SmCo_5 相と $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相の境界もしくは SmCo_5 相内に磁壁がピン止めされることにより保磁力が発現すると考えられてきた。したがって、 H_{co} を向上するために磁石組成および熱処理技術を改善するという手法が取られてきた。しかし、最近になって $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型磁石における磁化反転は H_{co} よりはるかに低い磁界領域で粒界もしくは Sm 酸化物周辺で磁化反転が始まり、粒界で磁化反転が完了した後に磁壁が粒内に侵入することで保磁力に達することが軟 X 線磁気円二色性 (XMCD) および光学顕微鏡を使った磁化反転過程の観察により報告されている。(1), (2), (3)

Nd-Fe-B 焼結磁石およびフェライト磁石では H_{co} の配向度依存性が観測されており、これら磁石の保磁力は配向度 (α) の向上とともに H_{co} が低下し、特に配向度の高い領域で H_{co} が急激に減少することが観測されている。この H_{co} が急速に減少する高配向度領域における H_{co} を完全配向 ($\alpha=1$) に外挿すると等方性磁石の H_{co} のおよそ 7 割になることが分かっている。このことから、これら磁石の H_{co} は従来言われてきた磁化の一斉回転(4)ではなく、磁壁移動で決定されていることが推定された。(5), (6), (7) この H_{co} の配向度依存性は全ての粒子が独立に磁壁移動で磁化反転すると仮定すると実験事実を説明できないことから、 H_{co} 点では複数の粒子が磁化反転した 2 次粒子を形成すると予想される。(7), (8) 組成の異なる磁石の配向度依存性や配向度依存性の温度変化から得られた結果を用いると H_{co} の角度依存性について定性的に説明することができることから、 H_{co} 点での 2 次粒子の大きさは組成や温度によって変化することも予想される。(9), (10), (11), (12), (13), (14) 保磁力より低い磁界領域のリコイル特性を調べると、この領域ではリコイル磁界の大きさに比例する僅かな減磁が観測されており、磁化の急激に減少が始まる H_k (H_k は磁化の値が 90% になる磁界の大きさ) より小さい磁界領域で既に磁化反転が始まっていることが推測される。(7) この減磁は加工により表面の H_{co} が失われる加工劣化とは異なっていること、および磁石の表面積/体積比を変えた磁石を使った試験から磁石表面だけでなく磁石全体に一樣に起こっている現象であることも確かめられている。一方、Nd-Fe-B 焼結磁石およびフェライト磁石の XMCD 測定から、 H_{co} より低い磁界領域では結晶の離散的磁化反転が観測され、 H_{co} 近傍では低磁界で離散的に磁化反転した周辺の結晶が磁化反転することにより、磁化反転結晶粒の集まり (クラスター) を形成していることが観測されている。

この様に磁気測定から観測された結果を光学顕微鏡や XMCD 観察と結びつけて考察することは重要であるが、こ

れら観測は磁石表面の観測であり、磁石内部の情報を反映しているのかについては色々議論されている。

特に Nd-Fe-B 磁石では表面の結晶粒において粒界相がなくなると保磁力が失われることが分かっている。磁石表面の観測をするためには磁石を破断すると粒界で破断が起これ、破断面には粒界相が残っていることから磁石内部の情報を反映していると考えられており(15)、XMCD では破断面の観測が行われている。(16) 本稿では XMCD から得られる平均磁気特性と、磁石特性の減磁特性の相関について議論を行い、得られた情報からこれら磁石の減磁過程について考察を行った結果について報告する。

2. 実験方法

実験に用いた Sm-Co 磁石および Nd-Fe-B 焼結磁石は信越化学工業株式会社から提供して頂いた $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$ 、 $\text{Nd}_{15}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{6.0}\text{Fe}_{\text{bal}}$ 組成を持つ試料を用いた。フェライト磁石は TDK 株式会社からご提供頂いた $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成を持つ試料を用いた。磁気特性の測定は Sm-Co 磁石、Nd-Fe-B 焼結磁石およびフェライト磁石では配向度 ($\alpha=B_r/J_s:J_s$ は飽和磁化) 0.96、0.95、0.93 の試料を用いた。(以下本論文では Sm-Co 磁石、Nd-Fe-B 焼結磁石、フェライト磁石と記す。)

磁気特性は 7 x 7 x 7 mm 角に切り出したサンプルをパルス磁気測定装置 (TPM-2-08S25VT-C、東英工業製) を用い測定を行った。磁気測定から得られた磁気特性は反磁界補正が行われている。

XMCD の測定は SPring-8 の X 線ビームライン BL25SU を用いた。試料は 0.6 x 0.6 x L mm (試料の磁化容易方向は L 方向) に仕上げた後、真空 ($\sim 4.89 \times 10^{-6}$ Pa) 中で L 方向に直角方向で破断し、 $\sim 4.6 \times 10^{-7}$ Pa の高真空中で破断面の測定を行った。XMCD の測定領域は 55.95 x 60 μm でスキャンステップは 150 nm で行った。

XMCD の平均磁気特性の測定は Sm-Co 磁石は Co, L_3 プリエッジ (774.0 eV) および Co, L_3 エッジ (778.5 eV) を用いた。(17) Nd-Fe-B 焼結磁石およびフェライト磁石の測定は Fe, L_3 プリエッジ (704.0 eV) および Fe, L_3 エッジ (707.9 eV) を用いた。Nd-Fe-B 焼結磁石の XMCD 装置については小谷ら(18) および測定方法については D. Billington ら(19) の論文に詳しく述べられている。

XMCD の平均磁気特性は各測定磁界について Co および Fe の各ステップの X 線吸収特性を 55.95 μm x 60 μm の領域で平均した値を取っている。XMCD の磁界スイープ速度は 8 T/15 分であるが、測定の近傍ではオーバーシュートを防ぐため PID 制御によりスイープ速度を落とし所定の磁界に到達する。XMCD の測定は所定の磁界に到達した後、磁界が安定したことを確認後行われた。

3. 結果と考察

図1に磁気測定で測定したSm-Co磁石の減磁曲線およびXMCDの平均磁化特性の減磁曲線を示している。XMCDのX線吸収特性から得られた減磁曲線は磁気測定の減磁曲線に比べ角形性が悪いだけでなく保磁力が大きく低下していることが分かる。XMCDの減磁曲線上に赤○で示した磁界は磁化反転が粒界あるいは酸化物周辺から粒内へ侵入する磁界強度を示している。磁気測定の減磁曲線での H_k は磁化の値が B_r の90%となる磁界を示している。

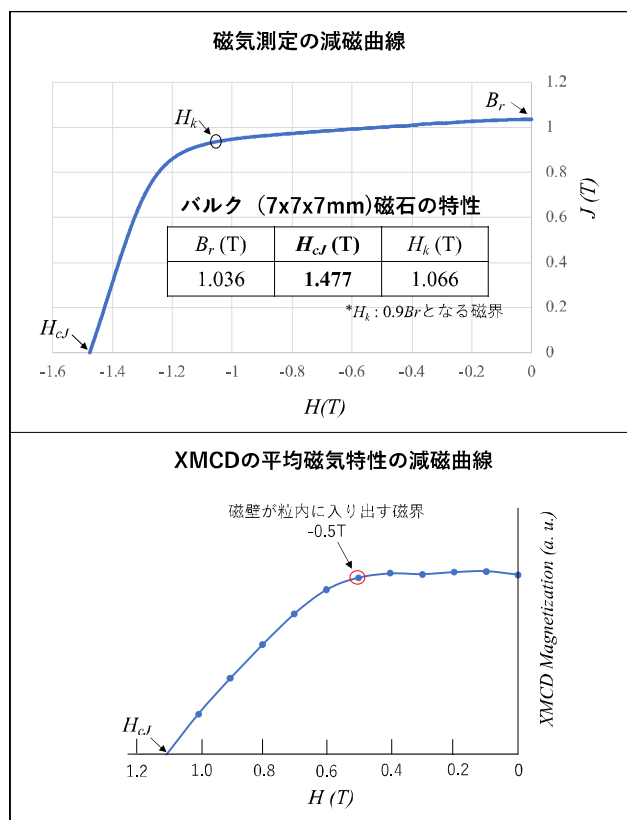


図1. $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$ の磁気測定による減磁曲線とXMCD平均磁気特性の減磁曲線

Fig. 1 Demagnetization curves obtained from magnetic measurements and the average magnetic properties of XMCD for $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$

XMCDから得られる減磁曲線の縦軸はXMCD吸収を表しており、

$$\Delta\mu = \mu_+ - \mu_- = P_c J \cos \alpha$$

で与えられる。

ここで $\Delta\mu$: XMCD、 μ_+ : 右回り円偏光の吸収係数、 μ_- : 左回り円偏光の吸収係数、 P_c : 偏光度、 J : 試料の磁化（ここではCoおよびFeの磁化を表す。） α : X線は数ベクトルと磁化のなす角度を表している。⁽¹⁹⁾ この式から分かるように

XMCDから得られる減磁曲線はCoあるいはFeの磁化(J_{Co} , J_{Sm})に比例している。磁気特性の減磁曲線はCoの磁化にSmの磁化が加わっているが測定中にこれら磁化の値は変化しないことから $\Delta\mu \cdot J_{\text{Co}} + J_{\text{Sm}}$ と考えて差し支えないと思われる。XMCD測定は磁石表面の磁化状態を表しており磁石表面は大きな反磁界を受けていることが推定される。

XMCDによる減磁曲線の角形性の低下はこの反磁界から来ていることが推定されるが、反磁界からの影響だけでは保磁力の低下は説明することは出来ない。保磁力の低下の一つの要因として所定の磁界にスイープさせた後、測定に入るまでの間の磁気余効を考慮に入れる必要があると推定される。磁気余効は

$$\Delta J = J_t - J_1 = \chi_{\text{irr}} S_v \log t$$

ΔJ : 磁化変化、 J_t : t 秒後の磁化、 J_1 : 1秒後の磁化、 χ_{irr} : 可逆帯磁率、 S_v : 磁気粘性係数、 t : 時間 (秒) で表される。

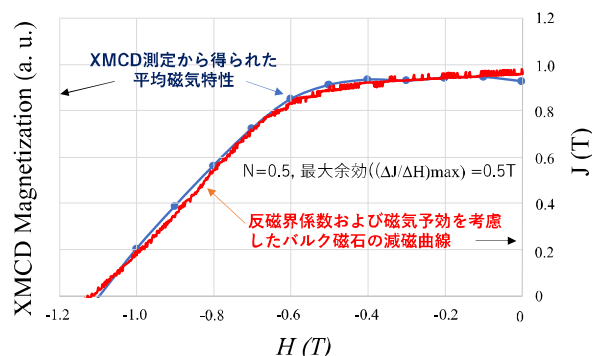


図2. $\text{Sm}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.2}$ の反磁界係数および磁気余効を考慮した磁気測定の減磁曲線とXMCD平均磁気特性の減磁曲線

Fig. 2 Overlapping demagnetization curves obtained from magnetic measurements considering the demagnetization factor and the magnetic after effect and from the XMCD average magnetic properties of

ここで磁気粘性係数を定数とすると磁気余効は不可逆帯磁率と $\log t$ に比例することになる。全帯磁率(χ_{tot})は $\chi_{\text{tot}} = \chi_{\text{irr}} + \chi_{\text{rev}}$ (χ_{rev} は可逆帯磁率)であり χ_{irr} を求めるためには χ_{tot} から χ_{rev} を引く必要がある。磁気余効については、これまでアルニコ磁石で調べられており、この磁石では χ_{rev} を無視できないことからこの値を正確に求める必要があった。しかし、希土類磁石ではそのリコイルカーブから χ_{rev} は χ_{irr} に比べて小さく、 χ_{irr} を減磁曲線の磁化変化を磁界変化で割った値($\Delta J / \Delta H$)で表して差し支えない様に思われる。⁽²⁰⁾

XMCD測定では所定磁界に合わせるスイープ速度および所定磁界に到達してから測定を開始するまでの間に数分か

かっていることから測定に入るまでに磁気余効の大半は完了していると考えて良い様に思われる。

図2はXMCDの磁化が磁気測定の磁化と比例関係にあること、反磁界（X軸方向の変化）と磁気余効（Y軸の変化）の3つのファクターを考慮し、Sm・Co磁石の磁気測定の減磁曲線とXMCD平均磁気特性の減磁曲線に合わせた図である。磁気測定の減磁曲線は反磁界係数および磁気余効を考慮するとXMCDの平均磁気特性から得られた減磁曲線にほぼ一致するという結果が得られた。

この解析から得られた反磁界係数を用い、XMCDで観察された磁化反転が結晶粒内に侵入する磁界(-0.5 T)が磁気測定の減磁曲線のどの位置に当たるのかを図3に示している。図から分かる様にXMCDの-0.5Tの値は磁気測定の減磁曲線では-0.98Tとなり、 H_k 近傍であることが分かった。

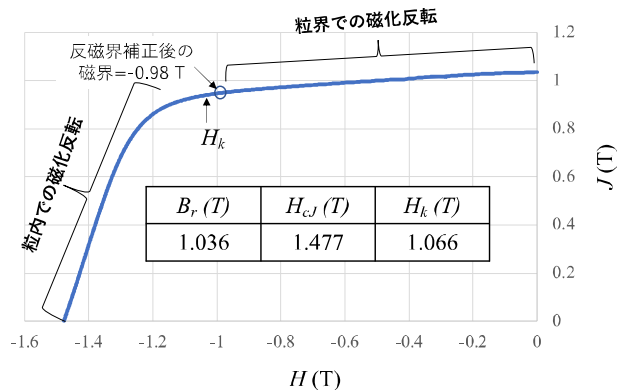


図3 磁気測定減磁曲線上の磁化反転過程。

Fig. 3 Demagnetization process along the demagnetization curve of the magnetic measurements

次に、この解析手法の正しさを確かめるため、Nd・Fe・B焼結磁石およびフェライト磁石について、ここで用いた方法を適用した。XMCD観察から、Nd・Fe・B焼結磁石では-0.5 Tまで、フェライト磁石では-0.1 Tまでの H_{cj} より低い磁界で結晶粒の離散的磁化反転が観測されている。この磁界より大きな磁界では離散的に磁化反転した周辺の結晶粒が磁化反転しクラスターを形成し、このクラスターの成長により保磁力に到達する。

XMCD平均磁気特性の減磁曲線は磁気測定の減磁曲線に較べSm・Co磁石と同じく角形性は悪く、保磁力も低い。

Sm・Coの解析で用いたものと同じ手法を使い磁化測定の減磁曲線とXMCDの減磁曲線を合わせることで、Nd・Fe・B焼結磁石の-0.5Tおよび-0.1 Tが磁気測定の減磁曲線のどこに位置するかを確かめた。

図4にNd・Fe・B焼結磁石において離散的磁化反転が観測される-0.5 Tは磁気測定の減磁曲線上の-1.30T、フェライト磁

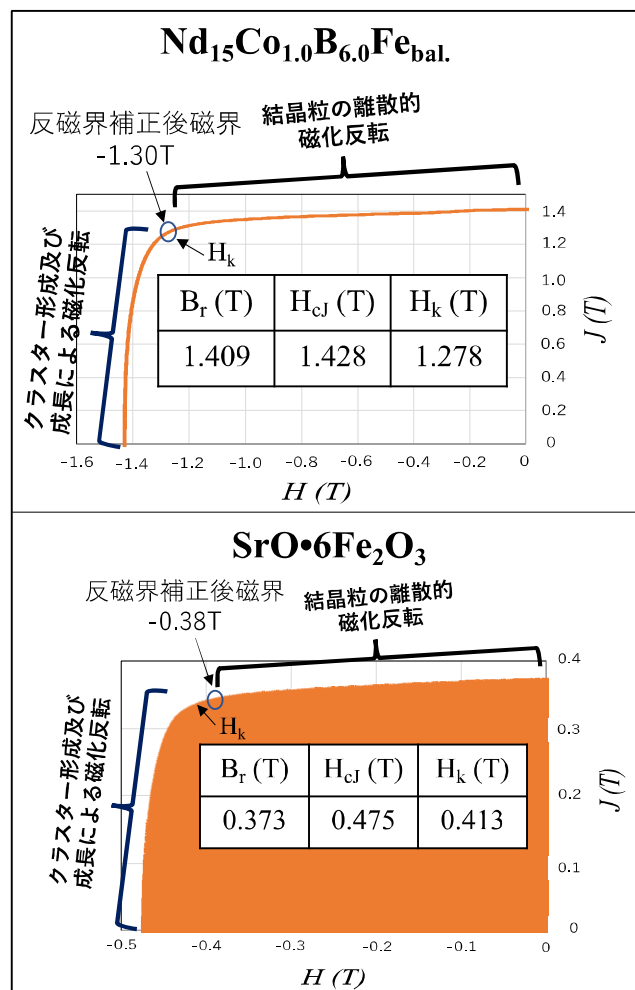


図4 (a)Nd・Fe・B焼結磁石およびフェライト磁石の磁気測定減磁曲線上の磁化反転過程

Fig. 4 Demagnetization process of the Nd-Fe-B sintered magnet and ferrite magnet along the demagnetization curve of the magnetic measurement

石で観測される-0.1 Tの磁気特性は磁気測定の減磁曲線では-0.38Tとなる。これらの点は図4の減磁曲線に○で示している。この解析からNd・Fe・B焼結磁石およびフェライト磁石において結晶粒の離散的磁化反転は H_k 近傍まで起こっており、それ以降では離散的に磁化反転した結晶粒周辺の結晶粒が磁化反転することにより磁化反転粒の集まり（クラスター）を形成する。このクラスターの成長により磁化反転が進行し、 H_{cj} に到達するという結果が得られた。これらの結果は、XMCDの平均磁気特性の減磁曲線はバルク磁石の磁気特性を良く反映していることを示していると思われる。

4. 結論

Sm・Co磁石、Nd・Fe・B焼結磁石およびフェライト磁石の磁気測定、減磁曲線とXMCD平均磁気特性の減磁曲線の相関に関する調査とそれから得られる減磁過程について次の結論を得た。

- (1) 磁気測定、減磁曲線とXMCD減磁曲線は磁気測定の磁化とXMCDの吸収係数の間に比例関係があると仮定し、XMCD測定では表面に反磁界掛かっていることおよび磁気余効を考慮すると良い一致が見られることが分かった。この解析結果からXMCDで観察される磁石表面の減磁過程はバルク磁石の特性を反映していると推定される。
- (2) この結果を用いるとSm・Co磁石では H_K 付近まで粒界もしくは酸化物周辺での磁化反転が起こり、 H_K 近傍で粒界および酸化物周辺から粒内に磁壁が侵入し保磁力に到達する。Nd・Fe・B焼結磁石およびフェライト磁石では H_K 近傍まで結晶粒の離散的磁化反転が起こり、 H_K 付近から離散的に磁化反転した結晶粒周辺の結晶粒の磁化反転が起こりクラスターを形成する。このクラスターの成長により保磁力に到達する。これら永久磁石では H_c より低い磁界で起こる磁化反転は H_c に影響を与えていることが推定される。
- (3) Nd・Fe・B焼結磁石のリコイルカーブに観られる連続した微少な減磁はXMCDで観測される結晶粒の離散的磁化反転と一致しているものと考えられる。

謝 辞

本研究に用いたSm・Co磁石およびNd・Fe・B焼結磁石は信越化学工業株式会社からご提供いただきました。またフェライト磁石はTDK株式会社よりご提供いただきました。本研究はJST 産学共創基礎基盤プログラム「永久磁石の微細組織とその局所磁気特性の解析による高保磁力化の指針構築」の支援を受けて実施されました。XMCDと磁化の関係について、元広島大学 圓山 裕氏および関西学院大学教授 鈴木 基寛氏より貴重な情報をいただきました。

文 献

- (1) Y. Matsuura, R. Maruyama, R. Kato, R. Tamura, K. Ishigami, K. Sumitani, K. Kajiware, T. Nakamura: "Magnetization Reversal of (Sm, Ce)₂(Co, Fe, Cu, Zr)₁₇ magnets as per soft X-ray magnetic circular dichroism microscopy" Appl. Phys. Lett., 117, 022409 (2020)
- (2) H. Machida, T. Fujiwara, R. Kamada, Y. Morimoto, and M. Takezawa: "The high squareness Sm-Co magnet having H_{cb} =10.6 kOe at 150 C," AIP Adv. 7, 056223 (2017).
- (3) H. Machida, T. Fujiwara, C. Fujimoto, Y. Kanamori, J. Tanaka, and

- M. Takezawa: "Magnetic domain structures and magnetic properties of lightly Nd-doped Sm-Co magnets with high squareness and high heat resistance," IEEE Trans. Magn. 55, (2019) 1-4
- (4) H. Kronmuller, K.-D. Durst, G. Martinek: "Angular dependence of the coercive field in sintered Fe₇₇Nd₁₅B₈ magnets", J. Magn. Magn. Mater. 69, (1987) 149-157
- (5) Y. Matsuura: "Coercivity mechanism derived from the relation between Nd₂Fe₁₄B grain alignment and coercive force decrease ratio in NdFeB sintered magnets" The 22nd International Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications Nagasaki, (2012) 147-15
- (6) Y. Matsuura, R. Ishii, J. Hoshijima: "Relation between Nd₂Fe₁₄B grain alignment and coercive force decrease ratio in NdFeB sintered magnets", J. Magn. Magn. Mater., 336 (2013) 88-92
- (7) Y. Matsuura, N. Kitai, R. Ishii, M. Natsumeda, J. Hoshijima: "Recoil curve properties and coercive force decrease ratio in NdFeB sintered magnets", J. Magn. Magn. Mater., 346 (2013) 113-117
- (8) N. Kitai, Y. Matsuura, M. Natsumeda, J. Hoshijima: "Relation between Nd₂Fe₁₄B grain alignment and coercive force change ration in NdFeB sintered magnets", Hitachi Metals Technical Review, 30 (2014) 20-27
- (9) Y. Matsuura, N. Kitai, R. Ishii, M. Natsumeda, J. Hoshijima, F. Kuniyoshi: "Temperature properties of the alignment dependence of coercive force decrease ratio and the angular dependence of coercive force in Nd-Fe-B sintered magnets", J. Magn. Magn. Mater. 398 (2016) 246-252
- (10) Y. Matsuura, N. Kitai, S. Hosokawa, J. Hoshijima: "Relation between the alignment dependence of coercive force decrease ratio and the angular dependence of coercive force of ferrite magnets" J. Magn. Magn. Mater., 411 (2016) 1-6
- (11) Y. Matsuura: "Coercivity mechanism derived from alignment dependence of coercivity in Nd-Fe-B sintered magnets", IEEEJ Technical Meeting at Nagasaki University, MAG-17-094, (2017)
- (12) Y. Matsuura, T. Nakamura, K. Sumitani, K. Kajiware, R. Tamura, K. Osamura: "Angular dependence of coercivity derived from angular dependence of coercivity in Nd-Fe-B sintered magnets", AIP Advances, 8, 015226 (2018)
- (13) Y. Matsuura: "Coercivity Mechanism of SrO·6Fe₂O₃ ferrite magnets", IEEE Trans. Magn., 54, 2101405 (2018)
- (14) Y. Matsuura, T. Nakamura, K. Ishigami, K. Kajiware, K. Sumitani, R. Tamura, M. Nagae, K. Osamura: "Coercivity mechanism of Ga-doped Nd-Fe-B sintered magnets, IEEE Trans. Magn., 55, 5100606 (2019)
- (15) T. Odaka, H. Morimoto, S. Sakashita: "Nanoscope analysis of grain boundaries on Ag-containing Nd-Fe-B sintered magnet", Hitachi Metals Technical review 25 (2009) 38-41
- (16) D. Billington, K. Toyoki, H. Okazaki, Y. Kotani, T. Fukagawa, T.

- Nishiuchi, S. Hirosawa, T. Nakamura: “Unmasking the interior magnetic domain structure and evolution in Nd-Fe-B sintered magnets through high-field magnetic imaging of the fractured surface”, *Phys. Rev. Mater.*, 2, 104413 (2018)
- (17) Y. Matsuura, R. Maruyama, R. Kato, R. Tamura, K. Ishigami, K. Sumitani, K. Kajiwarra, T. Nakamura, “Magnetization Reversal of (Sm, Ce)₂(Co, Fe, Cu, Zr)₁₇ magnets as per soft X-ray magnetic circular dichroism”, *Appl. Phys. Lett.*, 117, 022409 (2020)
- (18) Y. Kotani, Y. Senba, K. Toyoki, D. Billington, H. Okazaki, A. Yasui, W. Ueno, H. Ohashi, S. Hirosawa, Y. Shiratsuchi, T. Nakamura: “Realization of a scanning soft X-ray microscope for magnetic imaging under high magnetic fields”, *J. Synchrotron Rad.* 25 (2018) 1444-1449
- (19) J. Stoeher, H. C. Seigmann, “Magnetism: from fundamentals to nanoscale dynamics”, *Springer Series in Solid-State Sciences*, 152, Springer (2006) pp. 396
- (20) D. Givord, P. Tenaud, T. Viadieu: “Angular dependence of coercivity in sintered magnets”, *J. Magn. Magn. Mater.*, 72 (1988) 247-252

共同研究員による成果

エネルギーマネジメントにおける 制御アルゴリズム開発

共同研究員 太田快人¹ 平田研二²

¹ 京都大学大学院情報学研究科教授

² 富山大学大学院理工学教育部教授

受託先名：株式会社ダイヘン

1. 目的

太陽光発電システムの連系容量の増加に対して電力系統の安定運用を確保するための発電設備や蓄電池設備の制御、電力需要群に対する消費電力の制御に対してアルゴリズムを開発し検証することを目的としている。

2. 成果

蓄電池をともなった太陽光発電設備の発電電力や蓄電量、電力需要群に対する消費電力を分散協調制御する仮想発電所に対する制御方法を考察している。これらの制御問題に対して価格提示分散アルゴリズムを提案し、シミュレーションならびに模擬電源装置による実験によって有効性を確認した。

3. 成果の公表

- (1) 阿久津 慧、平田 研二、大堀 彰大、服部 将之、太田 快人；“実時間価格提示を利用した仮想発電所に対する階層分散型運用方策” システム制御情報学会論文誌、Vol.34、No.7、181-190（2021）
- (2) 畑中 隼也、平田 研二；“実時間価格提示を用いた配電系統電圧の分散制御と協力ゲーム理論による効用の配分に関する考察” 第64回 自動制御連合講演会、1C1-4（2021）

報告書作成日 令和4年4月7日

マイクログリッドにおける電圧安定性解析と 安定性向上に資する分散電源システムの制御系設計

共同研究員 舟木 剛
大阪大学大学院工学研究科教授

受託先名：株式会社ダイヘン

1. 目的

太陽光発電などの分散電源が大量導入されることにより、送電線の送電容量を超過した状態が発生することが危惧される。送電線の容量は導体温度に制約される。ただし熱容量が存在するため短時間であれば温度上昇を許容範囲に抑えることができることから、安定運転を可能とするシステムの制御方法について検討を行う。

2. 成果

図 1 は、本検討で用いた低圧配電マイクログリッドの系統モデルである。低圧配電系統は住宅地を想定したものとなっており、ほとんどの住宅の屋根に太陽光発電パネルが設置されている。またいくつかの住宅には EV が接続されていることを想定している。平日の昼間は住宅での電力消費量が少ないため、太陽光で発電した電力の大半は系統に逆潮流される。従って曇天時には、日射量の変動に応じて低圧配電線の線路電流が大きく変動することがある。

図 2 は配電線の線路の熱等価回路であり、CV ケーブルを想定した導体部、絶縁層、シースおよび表面からの熱放射を表している。熱等価回路モデルの熱抵抗は、周囲温度の最悪値 (40 °C) 下でのケーブルの定格電流を使用して実験的に同定し、熱容量は、常温 (21.5 °C) でのケーブルの外表面温度を測定実験で同定した。同定した熱等価回路モデルは、線路の熱時定数は、定格電流のステップ応答より約 7 分となった。

周囲温度 (21.5 °C) において電流を印加していない状態から、大きな導体温度上昇を得るために定格電流より大きな電流をステップ上に印加した結果を図 3(a) に示す。図には送電線表面温度の測定値 (Measured) と熱等価回路モデルにより得たシミュレーション値を示す。表面温度の測定値とモデルの過渡応答がよく一致していることから、熱等価回路モデルの妥当性が確認された。

太陽光発電の出力変動に起因する線路電流の変化に対する導体温度の応答のシミュレーション結果を図 3(b) に示す。送電線電流は大きく変動するが、送電線の熱容量により導体温度はなめらかに変化する。最大許容電流値 (105A) を超える時点が数回あるが、線路導体温度が許容導体温度 (90°C) を超えたのは 1 回のみであった。これはケーブルの熱慣性の影響と考えられる。

以上のように、送電線には熱容量が存在するため短時間であれば温度上昇を許容範囲に抑えることができることから、これを考慮することでマイクログリッドのシステムとして運用制御の尤度が大きくなることを明らかにした。

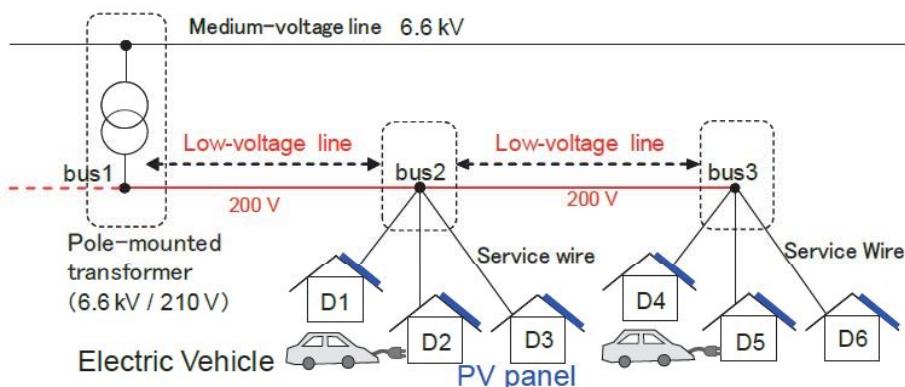


図1 検討対象とした低圧配電マイクログリッドシステムモデル

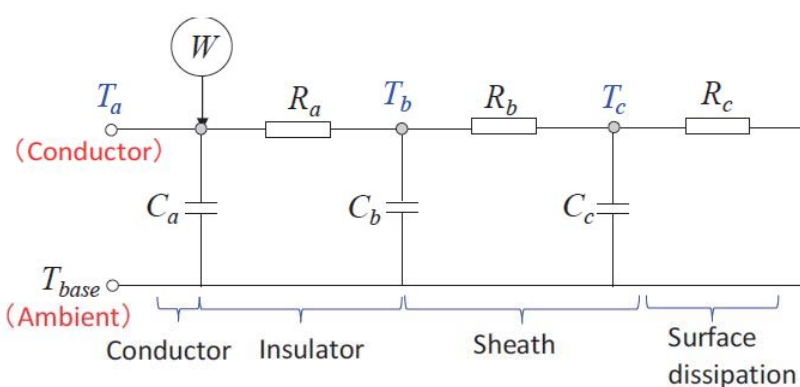
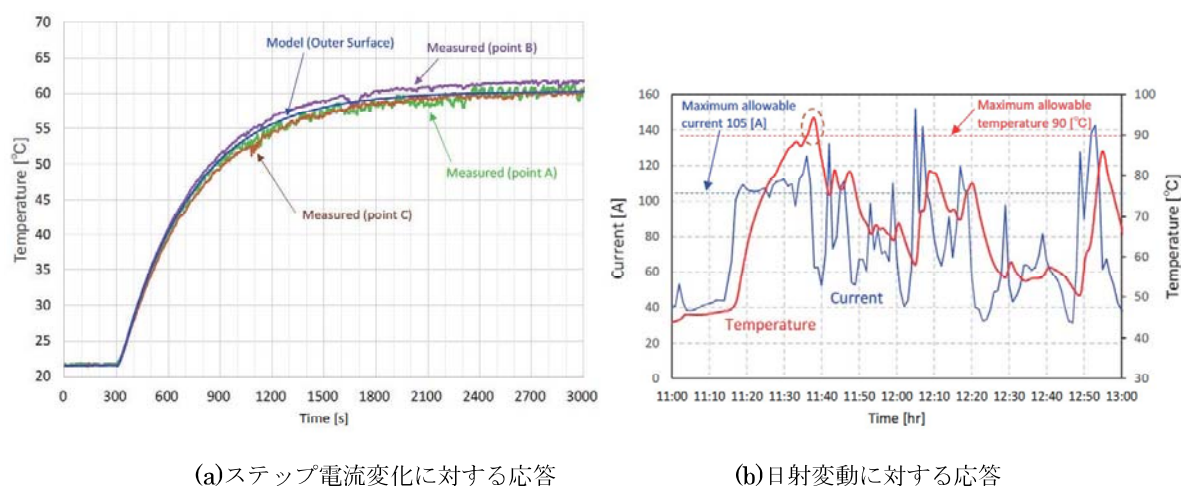


図2 配電線の温度応答モデル



(a)ステップ電流変化に対する応答

(b)日射変動に対する応答

図3 配電線電流変化に対する線路導体温度の応答

3. 成果の公表

(1) Hideharu Sugihara, Tsuyoshi Funaki ; "Temperature-Based Overload Evaluation in Low-Voltage Distribution Lines Considering PVs and EVs, Model Validation and Sim-ulations," ID 158 I, 14th IEEE Power Tech, (2021)

報告書作成日 令和4年3月17日

イオン拡散抵抗の測定評価と解析

共同研究員 安部武志
京都大学大学院工学研究科教授

受託先名：日産化学株式会社

1. 目的

リチウムイオン電池に代表される高性能蓄電池は、従来の蓄電池と比べて高いエネルギー密度が特徴であるが、電気自動車や定置用蓄電システムなどの高い要求水準に応えるためには、電池のさらなる高容量化が必要である。そこで、工学的なアプローチとして、電極活物質の塗工量を増やし、緻密化を目指す取り組みがなされている。電極厚みが増し、活物質間に隙間がなくなると、電解液の浸透が困難になり、稼働イオンであるリチウムイオンの輸送が困難になる。そのため、電池の相反する特性である「高容量化」と「高出力化」を両立するために、電極内の空隙構造とイオン拡散（輸送）抵抗の関係を正確に調べる必要がある。しかし、電極の伝導度測定からでは、電極内をイオンと電子の両方が移動するため、イオン拡散抵抗のみの情報を抽出することは難しく、測定手法の確立が求められる。そこで、電極の集電体に多数の穴を開けた銅箔を利用し、その上に活物質からなる合剤電極を作製することで、イオン電流のみが電極を貫通する測定系を構築し、電極のイオン拡散抵抗を測定することを試みた。

今年度は黒鉛活物質とバインダーからなる合剤電極を作製し、四端子法を用いた電気化学インピーダンス測定から多孔質電極のイオン拡散抵抗を評価する手法の確立を目指した。

2. 成果

黒鉛活物質は比較的ソフトな材料であり、電極形成時に圧力を加えることで変形し、活物質層の密度を変化させることができる。このことを利用して、電極密度の異なる合剤電極を作製した。四端子電気化学インピーダンスの結果から、電極密度を高くすると電極内のイオン拡散抵抗に起因する半円弧が大きくなることが分かった。高い電極密度を有する電極は、活物質どうしが密に詰まり、電解液が浸透する空隙が少なくなる。そのため、電極を貫通するイオン拡散抵抗が高くなったと考えられる。また、イオン拡散抵抗は単調に増加することなく、ある電極密度の閾値以上で急激に増加することが分かった。このことは、イオン拡散に必要な空隙を保ちつつ、高容量化を見込める電極密度の最適値があることを示唆している。今後は、電極内の微細構造を明らかにするとともに、イオン拡散に与える影響を詳細に明らかにすることを予定している。

報告書作成日 令和4年4月8日

リチウムイオン電池の被膜解析手法の開発

共同研究員 安部武志
京都大学大学院工学研究科教授

受託先名：株式会社エンビジョン AESC ジャパン

1. 目的

スマートフォンなどの小型電子機器からプラグインハイブリッド車や定置用蓄電システムなどの大型機器に至るまで、リチウムイオン電池は幅広く利用されている。特に、近年では電気自動車の普及にともなって充電時間の短縮が強く求められており、電池の入出力特性の改善が急務である。一般に、リチウムイオン電池では有機電解液が電解質として用いられているが、電池の高い作動電位、すなわち正極での酸化力、負極での還元力によって電極上での電解液の分解が引き起こされる。電解液の分解で生成した無機および有機化合物は電極上で被膜となって蓄積し、電極の特性、ひいては電池全体の性能を左右する。そのため、電気自動車向けの高い入出力特性が求められるリチウムイオン電池において、被膜の性質を制御し、解析する技術は非常に重要である。しかし、一度作動させた電池の電極を解析するためには、水分や酸素を除去した環境下で電極の取り出し作業が必要であり、安全性と作業性の点で課題がある。そこで、電極を電池から取り出さずに被膜の性質を解析する手法として、溶媒和したリチウムイオンを挿入種とする三元系黒鉛層間化合物（GIC）を用いることを考案した。通常、リチウムイオンが黒鉛層間に挿入する際には、配位した溶媒を脱ぎ捨て、裸のイオンとして黒鉛層間化合物を生成する。しかし、溶媒の溶媒和エネルギーが大きい場合は、溶媒和した状態で層間に入り、三元系 GIC を生成する。そこで、黒鉛電極上にさまざまな種類の被膜を形成し、三元系 GIC 生成に必要なエネルギーを比較することで、被膜の性質を解析する手法確立を目指した。

2. 成果

黒鉛電極上に被膜を形成する原料として、ビニレンカーボネート（VC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、エチレンカーボネート（EC）を選択した。これらはいずれも実際のリチウムイオン電池において被膜材料として利用されているものである。被膜を形成した後、1,2-ジメトキシエタン（G1）を溶媒としたリチウムイオン含有電解液中で、黒鉛電極の電位を掃引し、G1で溶媒和されたリチウムイオンの挿入電位を比較した。その結果、挿入電位は $EC > FEC > VC$ の序列となることが分かった。挿入電位が最も低かった VC 由来の被膜では、G1で溶媒和されたリチウムイオンを挿入するのに最もエネルギーが必要であったことから、より緻密な被膜が形成されていると考えられる。今後は、得られた被膜の分光学的な手法による解析とさらなる電気化学的解析を進める予定である。

報告書作成日 令和4年4月8日

非線形動力学に基づく計測・制御系の設計

共同研究員 引原隆士
京都大学大学院工学研究科教授

受託先名：寄附研究室

1. 目的

システムの非線形特性を利用した新しい計測手法、制御手法を、非線形力学の状態の過渡特性や次元の変化を組み込んだアルゴリズムの開発を行うことを目的としている。

2. 成果

2021年度は、1)電力のパケット伝送システムに関して、ネットワークのコーディングに向けたアルゴリズムおよびハードウェアの開発、2)遅れ時間を含む常微分方程式系の次元のダイナミクスに関する検討、3) ゲーム理論を適用した分散電源系の制御手法に関する研究、を実施した。それらの成果は3のリストに示す通りである。

3. 成果の公表

- (1)Seongcheol Baek, Hiroyasu Ando, and Takashi Hikiyara;"Decentralized Algorithms for Consensus-Based Power Packet Distribution" NOLTA,IEICE, Vol.12 Iss.2, 181-193 (2021)
- (2)Yanran Wang and Takashi Hikiyara,"Nonlinear swarm formation control for external potential estimation: a Koopman operator theory approach" SIAM DC'21 (2021)
- (3)佐部利哲士、引原隆士；“遅延時間を含む位相同期系の相空間解析による大域的位相構造に関する一検討” 2021年電子情報通信学会 NOLTA ソサイエティ大会 (2021)
- (4)Shiu Mochiyama, Takashi Hikiyara;"Impulsive Torque Control of Biped Gait With Spiking-Oscillator-Controlled Power Packet Dispatching System"KF-002283, TS-20, ISIE2021 (2021)
- (5)Shinji Katayama,Takashi Hikiyara; "Connection Dependency of Output Voltage in Cascaded Power Packet Dispatching Network" IEEE International Conference on DC Microgrids (ICDCM 2021), PS1.8(2021)
- (6)Shota Inagaki, Shiu Mochiyama, Takashi Hikiyara; "Electric Power Processing Using Logic Operation and Error Correction" Royal Society Open Science, Vol. 8, Iss. 7, 8202344 (2021)
- (7)Takahiro Mamiya, Shiu Mochiyama, Takashi Hikiyara; "An Experimental Study on Time Division Multiplexing of Wired and Wireless Power Transfer by Power Packets" 2021 IEEE 10th Global Conference on Consumer Electronics (GCCE 2021), OS-PES, (2021)
- (8)Hiroki Araki(PI: Takashi Hikiyara); "Generation and Annihilation of Intrinsic Localized Mode in AC Driven Klein Gordon Lattice" LCM2021, (2021)
- (9)藤原直樹、引原隆士；“仮想同期発電機を含むマイクログリッドの安定運用に向けた可到達集合に基づく解析” 電子情報通信学会 非線形問題研究会、NLP2021-47 (2021)

(10)佐部利哲士、引原隆士；“遅延を含む位相同期回路結合系に生じるオンオフ間欠性とその過渡時の次元に関する考察” 電子情報通信学会 非線形問題研究会、NLP2021-48 (2021)

(11)Shiu Mochiyama, Kazuhiro Koto, Takashi Hikiyara; “Routing optimization on power packet dispatching system based on energy loss minimization” IEICE NOLTA, Volume 13 Issue 1 , 139-148(2022)

報告書作成日 令和 4 年 3 月 25 日

令和4年7月印刷・発行

発行：公益財団法人応用科学研究所

〒606-8202 京都市左京区田中大堰町49

TEL 075-701-3164 FAX 075-701-1217

印刷・製本：株式会社北斗プリント社

（無断複写複製厳禁）



Research Institute for Applied Sciences