

応用科学研究所 令和5年度研究成果報告書

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
機械基盤研究施設からの公表論文.....	久保 愛三	5
Estimation of brittleness of CCH-steel via measurement of micro-VH and simultaneous FWHM distribution.	久保 愛三	6
	長江 正寛	

2. 特別研究員による成果

銀被覆ビスマス系線材の機械的特性および その応用製品の改良に関する調査研究	長村 光造	19
機能的構造の最適化による MgB ₂ 超電導線材の真性ひずみ特性の改善	長村 光造	21
IEC 国際標準化	長村 光造	23
永久磁石材料の高性能化、高保磁力化指針構築	松浦 裕	25
Demagnetization processes of Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets as demonstrated by soft X-ray magnetic circular dichroism microscopy	松浦 裕	27
Nd-Fe-B 焼結磁石およびフェライト磁石の磁気測定および 軟 X 線磁気円二色性顕微鏡から導かれる磁化反転メカニズム	松浦 裕	45

3. 共同研究員による成果

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	51
エネルギーマネジメントにおける分散協調制御アルゴリズム開発.....	平田 研二	54
	太田 快人	
イオン拡散抵抗の測定評価と解析	安部 武志	55
水中の有害有機物を高効率に分解可能な光触媒材料の開発	阿部 竜	56
中温作動燃料電池の開発.....	松井 敏明	58
分散エネルギー取引市場の仕組みづくりに関する研究	阿久津 慧	59

研究組織の概要

研究施設／研究部／研究室	研究対象のキーワード 詳細は https://www.rias.or.jp/about/organization/ 参照
1. 研究員	
材料評価・開発研究室 (室長：長江 正寛)	鉄鋼、金属、耐超高温材料
表面改質研究室 (室長：松岡 裕明)	熱処理、高周波焼入れ、プラズマ窒化
機械基盤研究施設 (施設長：久保 愛三)	機械加工面、歯車、鉄鋼品質
加工研究部（加工科・品質管理科） (部長：松岡 裕明、工場長：松田 大作)	高周波焼入れ焼き戻し加工・プラズマ窒化
北野研究室 (室長：北野 正雄)	電磁波工学
2. 特別研究員	
長村研究室 (室長：長村 光造)	超電導材料
松浦研究室 (室長：松浦 裕)	永久磁石
3. 共同研究員（大学等の研究者による研究）	
舟木 剛	
平田 研二・太田 快人	
安部 武志	
阿部 竜	
松井 敏明	
阿久 津彗	

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「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、鋼材の微細組織、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てきた。また、ポータブル型X線残留応力測定装置(μ -X360s)による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 μ -X360sによる多点残留応力・半価幅測定に加え、非接触硬さムラスキャナ(muraR)を用いた評価を行い、鋼材の旧オーステナイト粒径の違いがデバイ環形状のバラツキにどのような影響を与えるかについて検討した。

2. 成果 (異なる数種の非調質鋼の材料評価から得られた知見)

図1は製造年代が異なる5種の非調質鋼の軸直角断面についてナイトル腐食を行った結果である。このうち、No.3と4は市場稼働中に折損を起こした材料であるが、この様な組織観察結果を材料特性と直接的に結び付けることは一般的には困難である。図2は図1のNo.3とNo.5についてX線残留応力測定を行った際のデバイ環のピーク強度分布である。折損を起こしたNo.3はNo.5に比べてデバイ環ピーク強度のバラツキ幅が明らかに大きい事が分かる。この様な測定を各試料に対して行い、試料番号に対してデバイ環ピーク強度のバラツキ幅の平均値をプロットすると図3のようになる。不具合が発生しなかったNo.5とそれ以外では、

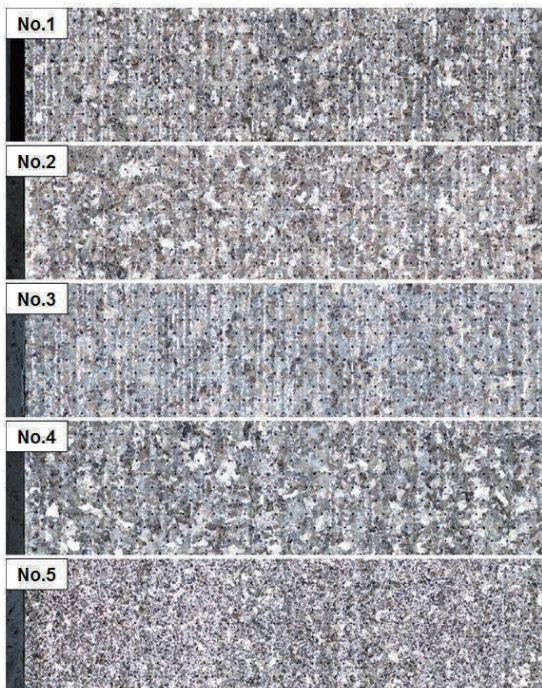


図1 製造年代が異なる5種の非調質鋼のナイトル腐食結果

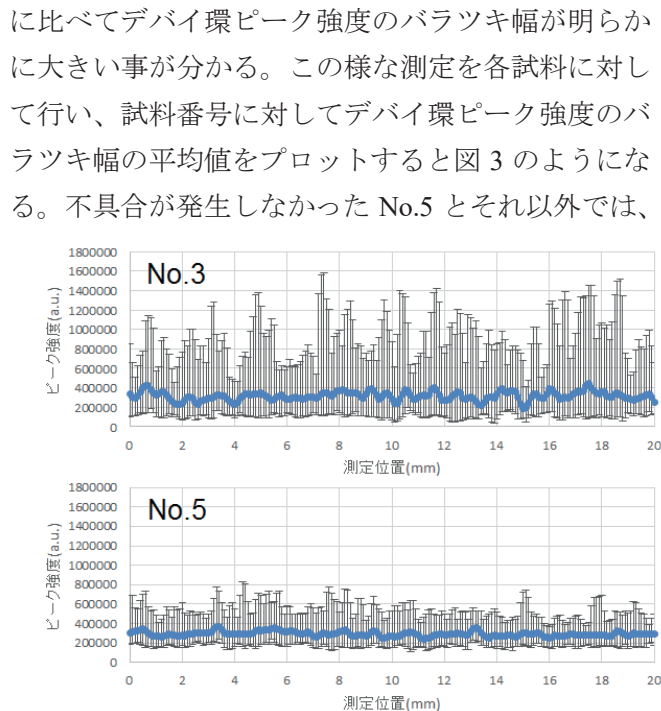


図2 試料No.3およびNo.5のデバイ環ピーク強度分布

デバイ環ピーク強度のバラツキ幅に大きな隔たりがある事が分かる。この様なデバイ環ピーク強度のバラツキ幅の差は旧オーステナイト粒径の差に起因すると考えられる。一般的に、旧オーステナイト粒径の増大によって疲労強度と耐衝撃性は大幅に劣化する事が知られており、デバイ環ピーク強度のバラツキ幅を評価する事で、組織観察では判別困難であった材料間の差を数値化する事が可能である。この観点から判断すると、ベンチ試験では問題が無いとされた試料 No.1 と No.2 も、実際の使用環境下では No.3、No.4 と同様に折損する可能性をはらんでいるとみなすべきかもしれない。

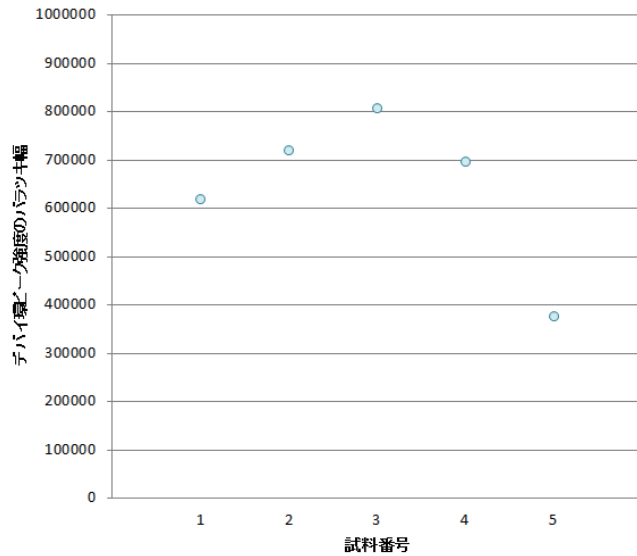


図 3 試料 No. 1~No. 5 について評価したデバイ環ピーク強度のバラツキ幅の平均値

図 4 に No.1~No.5 の各試料について muraR による硬さムラを評価した際のカラーマップ結果を示す。測定範囲はそれぞれ 7mm×11mm であり、青が柔らかい箇所、赤が硬い箇所を意味するが、ここで重要なのは硬さのバラツキの程度を表す偏差である。デバイ環全周分のデータを取得するμ-X360s とは異なり、muraR はデバイ環の特定の 4 断面の位置から半価幅を取得するため、デバイ環形状の乱れの影響を受けやすい。したがって、muraR を用いた測定における偏差はデバイ環形状の乱れの程度も表していると考えられる。その観点からデータを見ると、偏差の傾向が図 3 とほぼ同様であり、muraR を用いた測定でもデバイ環形状の乱れの程度を評価できることが明らかとなった。

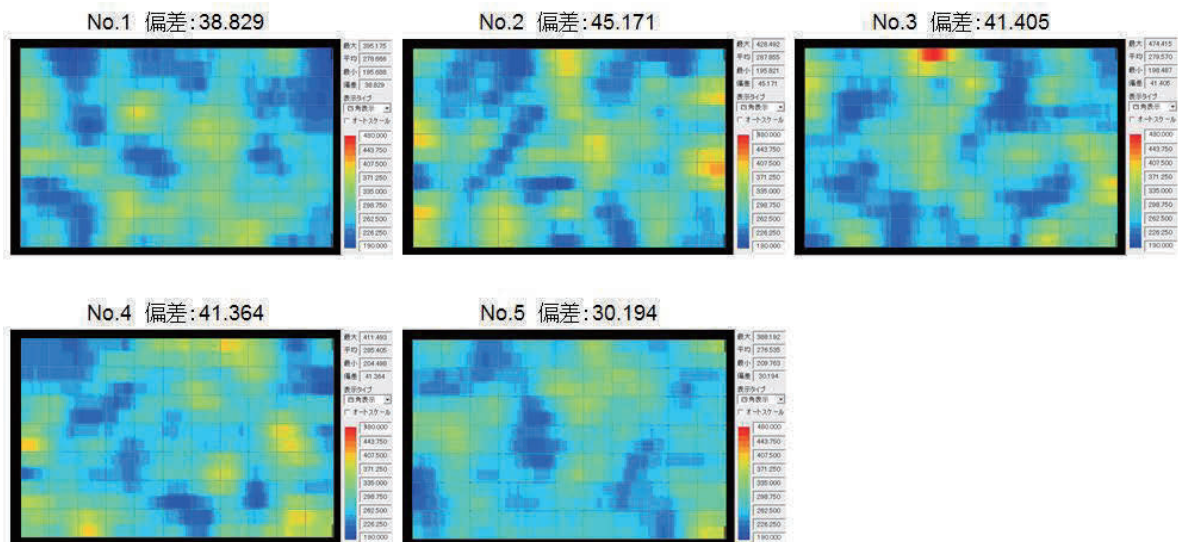


図 4 製造年代が異なる 5 種の非調質鋼の muraR による硬さムラ測定結果

3. 成果の公表

(1)長江 正寛、久保愛三; “デバイ環形状計測による旧オーステナイト粒径の評価” 日本金属学会 2023 年秋季講演大会

報告書作成日 令和 6 年 4 月 30 日

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
共同研究先：高エネルギー加速器研究機構

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、従来の試作 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 Ti、Zr、Ta 等)を完成させることを目的とする。

2. 成果

材料の性質、とりわけ機械的性質は材料の結晶粒径に強く依存する。本研究では様々な組成で W 合金を試作するが、それらについて平均結晶粒径を迅速かつ高精度で評価する事が必要不可欠である。本年度は効率的な結晶粒径評価技術を確認する事を目的として、様々な試作 W 合金について平均結晶粒径を測定した。

まず初めに、基準となる平均結晶粒径を求めるため、パブリックドメインの画像処理ソフトウェアである ImageJ を用いて画像解析を行った。図 1 は電解研磨(EP)後に短時間のエッチング処理(GBE)を行った W 合金の SEM 画像について解析を行った一例である。PC 画面上で W 結晶粒界を抽出し(図 1 真ん中)、ImageJ を用いて個々の W 結晶部分のピクセル面積を算出した(図 1 右側)。この様な画像 3 枚を用いて求めた平均 W 結晶粒径(円相当径)は $2.52\mu\text{m}$ であった。PC 画面上で粒界を丁寧に抽出する作業は非常に時間と労力を要するため、より簡便な手法である切断法によって平均結晶粒径を評価した。図 1 左側の SEM 画像上に横 3 本、対角線 2 本の線分を引き、結晶粒内を横切る 1 結晶粒当たりの平均線分長を平均粒径として評価したところ、平均粒径は $2.42\mu\text{m}$

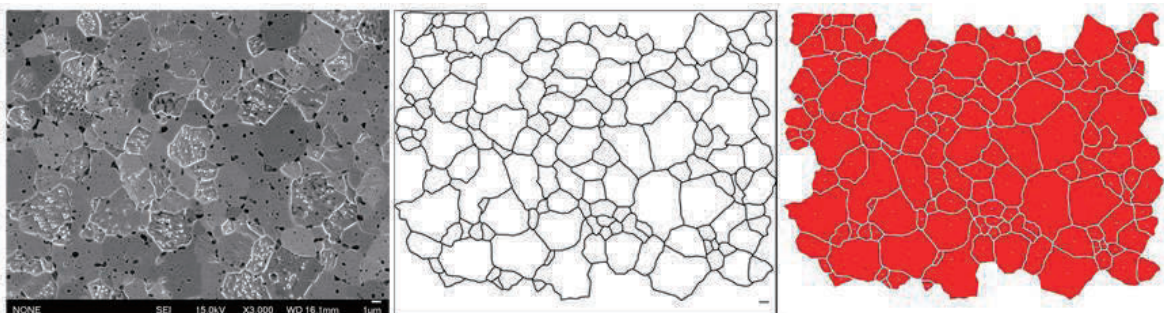


図 1 ImageJ を用いた結晶粒径評価結果の一例

として見積られた。この値は ImageJ を用いて求めた平均粒径($2.52\mu\text{m}$)とほぼ同程度であり、スケールの読み取り誤差と結晶粒のカウント数を考慮すると妥当な結果だと判断できる。切断法によってより簡便に平均結晶粒径を評価できることを確認できたが、肝心の元画像で粒界が上手く判別できないことには平均結晶粒径を正しく評価する事は困難である。そこで、同一試料について種々の表面状態となるよう調整し、各々に対して切断法による平均結晶粒径の評価を行った。

図2は電解研磨後にエッチング処理を行った試料表面(①GBE面)、電解研磨のみ行った試料表面(②EP面)、鏡面研磨を行った後に真空中1600で加熱して熱腐食を行った試料表面(③TE面)についてSEM観察を行い、W粒径を評価した結果である。GBE面とEP面は共に粒界の判別が困難な箇所が散見されるのに対し、TE面ではかなり深い粒界溝が形成されており、粒界が極めて鮮明に判別できることが分かる。それぞれの試料面に対して切断法にて平均結晶粒径を評価したところ、GBE面では粒内がエッチングされたことによる誤判定と思われる大きな差が生じている。このような傾向は炭化物微粒子を添加した試作合金において頻繁に認められたことから、試作W合金の平均結晶粒径の評価は熱腐食(TE)処理を行った試料面に対して行う事が望ましいと考えられる。しかしながら、熱腐食の温度によっては試料表面近傍において添加した炭化物の分解が起これ、W結晶が粒成長する可能性もあるため、熱腐食条件の最適化が今後の課題である。

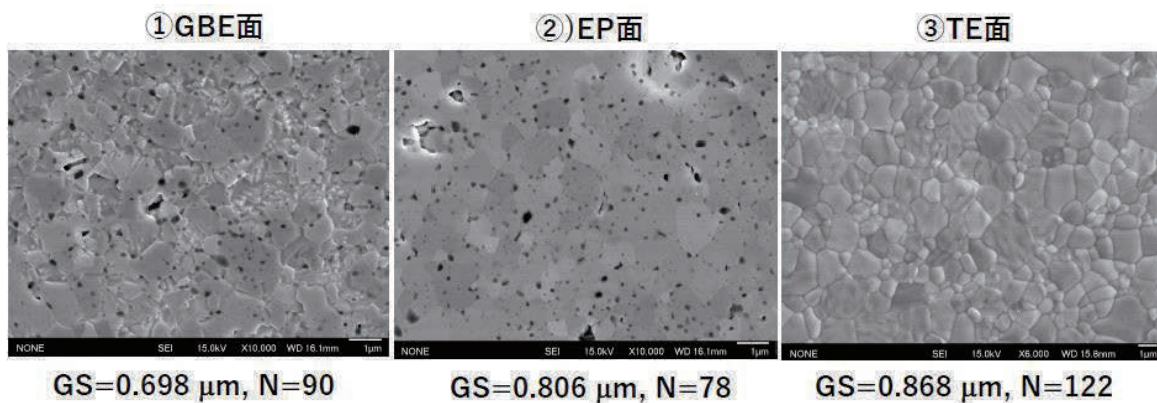


図2 試作W-1.2TiC合金のSEM観察による結晶粒径評価結果(GS: 粒径、N: 評価した粒子数)

3. 成果の公表

(1) 阪本辰顕、吉田健太、牧村俊助、能登浩之、若井栄一、栗下弘明、長江正寛; “He 雰囲気下メカニカルアロイングによる He バブル含有 W-1.1TiC の作製” 日本金属学会 2023 年秋季講演大会

報告書作成日 令和6年4月30日

機械基盤研究施設からの公表論文

機械基盤研究施設長 久保 愛三

VDI-Berichte 2422



Source: © Ahmad | WZL RWTH Aachen

5th International Conference on Gear Production 2023

Key topics discussed:

- Sustainable gear production
- Inline quality inspection for gear production
- Additive manufacturing of gears
- Performance of new gear materials in gear manufacturing
- Hard finishing of high performance gears
- Innovative processes for gear manufacturing

Presidency:

Prof. Dr.-Ing. Thomas Bergs, WZL, RWTH Aachen University, Germany
Prof. Dr.-Ing. Christian Brecher, WZL, RWTH Aachen University, Germany
Prof. Dr.-Ing. Karsten Stahl, FZG, Technical University of Munich (TUM), Garching, Germany

+ Parallel events

International Conference on Gears 2023

International Conference on High Performance Plastic Gears 2023

+ Exhibition

Garching/Munich, September 13 - 15, 2023

2nd Conference day

Thursday, September 14th, 2023

11:00 Estimation of brittleness of CCH-steel via measurement of micro-VH and simultaneous FWHM distribution

- Definition of effective tooth flank form deviation
- FWHM drops while the hardness keeps harder value
- Tensile stress can appear in the case of heavily carburized and hardened gear teeth

Prof. Dr. Aizoh Kubo, President and Head of Innovation Management, Masahiro Nagae, PhD, Head of material testing, RIAS Research Institute of Applied Sciences, Kyoto, Japan

Estimation of brittleness of CCH-steel via measurement of micro-VH and simultaneous FWHM distribution

A. Kubo, M. Nagae, RIAS Research Institute of Applied Sciences, Kyoto, Japan

令和5年度は、上記の発表を行った。発表論文を次頁に掲載する。

Estimation of brittleness of CCH-steel via measurement of micro-VH and simultaneous FWHM distribution

A. Kubo, RIAS (Research Institute for Applied Sciences);
M. Nagae, RIAS, Kyoto, 606-8202, Japan

Abstract

Multi-points hardness measurement in the cross section of the tooth was carried out with hardness distribution analyzer HDA to see the scattering of hardness from the case to core. X-ray diffraction measurement was then carried out with Debye ring analyzer DRA over the same region of the surface. The contradictory state of increasing HV with decreasing FWHM (full width at half maximum of the Debye ring) means, that the hardness of the matrix of the steel decreases, but the existence of hard particles resists the plastic deformation of the total steel to keep the macroscopic hardness such as HV. When high stress is induced in the steel of such construction, hard particle causes stress concentration and crack initiates in the softer matrix around hard particles. Cracks propagate in the softer matrix of the steel, especially where tensile residual stress exists. Such steel looks brittle.

1. Introduction

Big bevel gear drive suffered serious tooth flank damage. The gear is manufactured with Klingelberg machine. The gear material is 18CrNiMo7-6 and case carburized and hardened (CCH). Then it was finish-cut with a CBN blade cutter to be the final product. The tooth flank of the pinion had though considerable amount of geometrical polygon form deviation, perhaps due to aim too efficient production rate: each path of cutting blade trajectory had made this surface irregularity. The final carburized depth is 5mm and the effective case depth ECD at HV550 is 3mm.

The gears were used for propulsion of big ship for several years. The failure of tooth flank was found at the inspection in dock for ship maintenance. The failed tooth flank showed considerable amount of crash trace of foreign objects intruded between meshing tooth flanks. We refer such damage to FOD, foreign object damage: the foreign objects collide against ridges of polygon tooth flank form deviation. Besides FOD and partial scuffing of flank, partial tooth breakage was also found. The material investigation shows considerable segregation of alloy elements in the metallographic structure, but such state is usual for large gear steel. In the subsurface, in carburized case, under the collided place on tooth flank, at ca. 0.2mm depth, fragile micro cracks were found. It was obvious that those micro cracks triggered the peeling-off of tooth flank. The detailed observation of scuffed part of the tooth flank reveals, that the tooth flank material of the carburized case is a mixture of hard and rather softer materials, i.e. hard particles scatter in the steel matrix: such state is though usual for CCH case of high strength alloyed steel. This



Fig.1 Tooth flank damage experienced

report describes the story of the trouble shooting and introduce a new technique to estimate the brittleness of CCH steel for gear usage.

2. Polygon tooth form deviation

The stripe figure of contact is apparently observed on the pinion tooth flank (cf. Fig.1 and Fig.3 left). That suggests the polygon tooth form deviation exists. The quantitative 3D form was then measured with optical measuring machine. Each pixel of CMOS sensor mounted at the top of the microscope takes the z-scale value, when the brightness of diffraction fringe becomes the highest, where the resonance of white light is used to trigger the data sampling, as shown in Fig.2. The triggering accuracy is better than 1 nm.

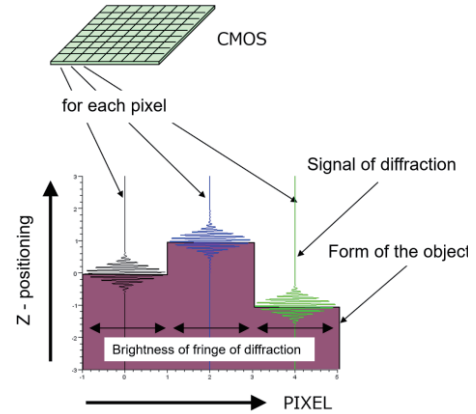


Fig.2 Distance information for each pixel of OptScope sensor

The absolute distance from the focused target point to the corresponding pixel surface is measured. The 3D figure of the target surface is then built from the set of the distance values for total pixels. The middle figure of Fig.3 shows such figure for the middle part of pinion tooth flank marked with yellow rectangle frame shown in the leftmost photo. At the connecting position of cutter blade paths, point of inflection of tooth flank curvature appears. It generates rather larger polygon tooth form deviation from the theoretical smooth 3D flank figure calculated by gear geometry theory. It is although not easy to recognize, how bad does this polygon from deviation act against gear performance.

The durability of tooth flank is predicted on the base of induced contact stress during gear operation. The contact stress of power transmitting gear teeth is calculated after Hertzian theory of contacting elastic bodies. The shape of contacting bodies near the contacting point is approximated with smooth ellipsoid that is expressed with 2-power polynomial. This is the principle of all estimating method for tooth flank durability of gears.

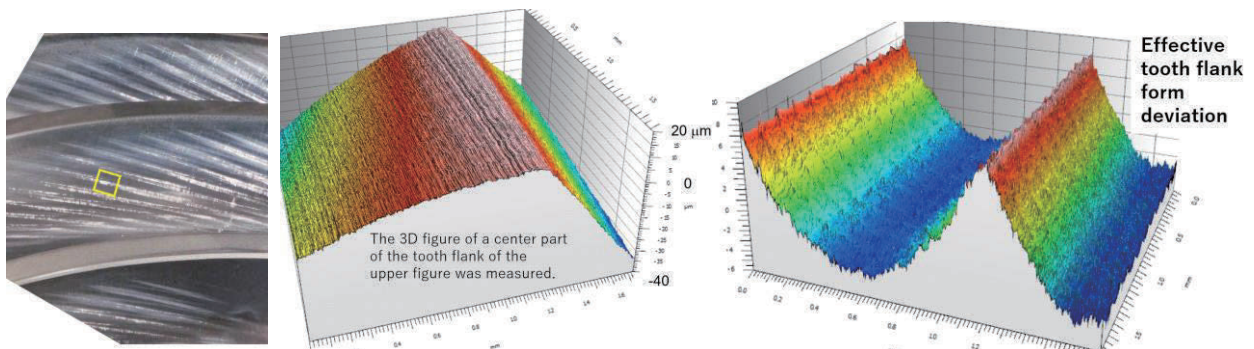


Fig.3 Outlook of the tooth flank, 3Dform of a local part and the effective form deviation

When we get 3D figure of actual tooth flank, the increasing factor of induced stress of actual contacting tooth flanks over the value calculated for the contact model of theoretical smooth tooth flanks can be estimated as

[Measured 3D form of tooth flank] –
 [Smooth 3D ellipsoid that is obtained by the best fitting to the measured 3D form] .

We call this value as the [Effective tooth flank form deviation] .

This is the contributing part of 3D tooth flank form deviation at the tooth flank durability prediction. The right most figure of the Fig.3 shows the calculated “Effective tooth flank form deviation” for this case. It is clearly understood, that the ridge of the polygon tooth form deviation is very harmful, considering the state of contact stress of tooth flanks.

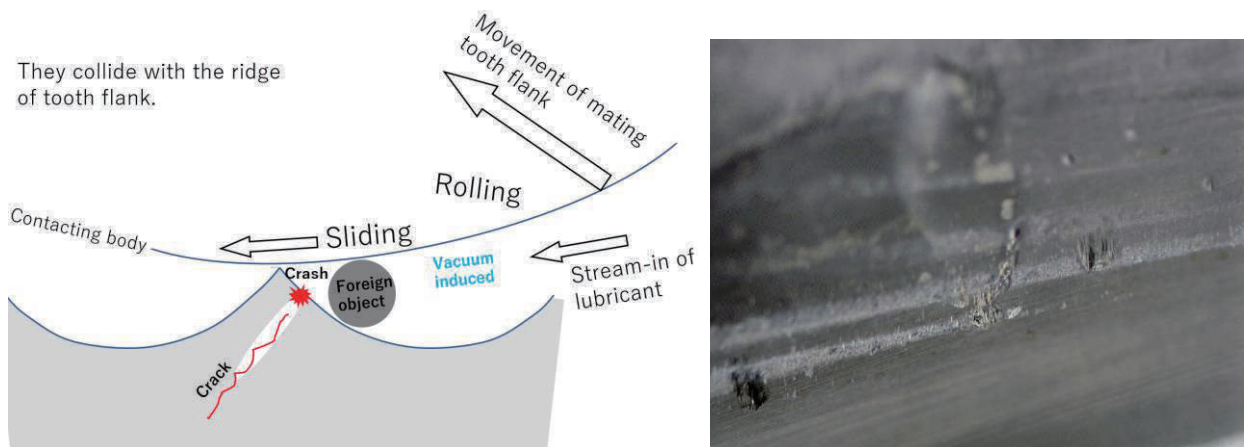


Fig.4 Collision of foreign object against ridge of polygon form deviation

Fig.4 left shows schematically a state of gear tooth flanks at the beginning of tooth meshing under relative sliding and rolling motion. During this motion, the space between the recessing tooth flanks open wide and the pressure of lubricating oil there drops to vacuum state. The lubricating oil is violently sucked and streams into this space. Together with lubricating oil, foreign objects contaminated in the lubricating oil streams into this space. Sliding movement of the mating tooth flank rubs the foreign object toward the ridge of the polygon tooth form deviation and they crash against the ridge of tooth flank, i.e. so called FOD occurs. Micro-cracks initiate from that crashed position toward interior of the tooth flank, or sometimes micro-cracks appear in the subsurface, inside the hard case of CCH tooth. This is a trigger of a failure of peeling-off of the tooth surface and it develops to a partial tooth breakage.

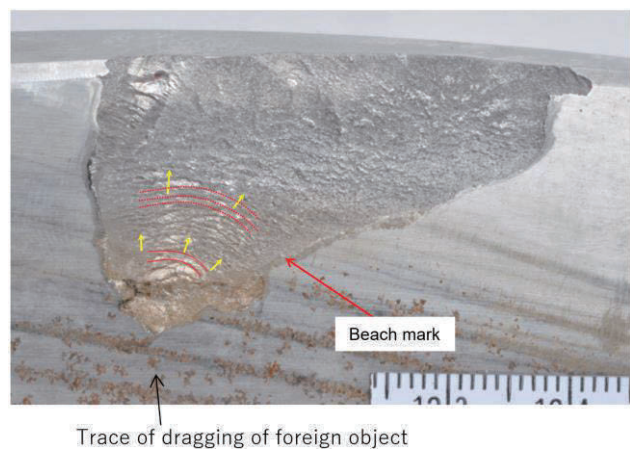


Fig.5 Peeling-off of tooth flank due to development of micro-crack induced by foreign object crash

3. Tooth flank damage of this incident

The traces of collision of foreign object found on the tooth flanks of Fig.1 was investigated.

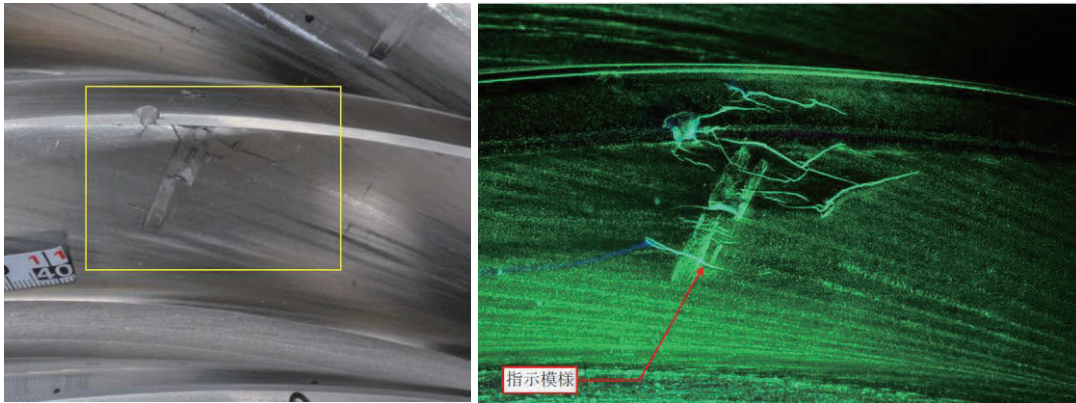


Fig. 6 Brittle cracks induced by crash of foreign object

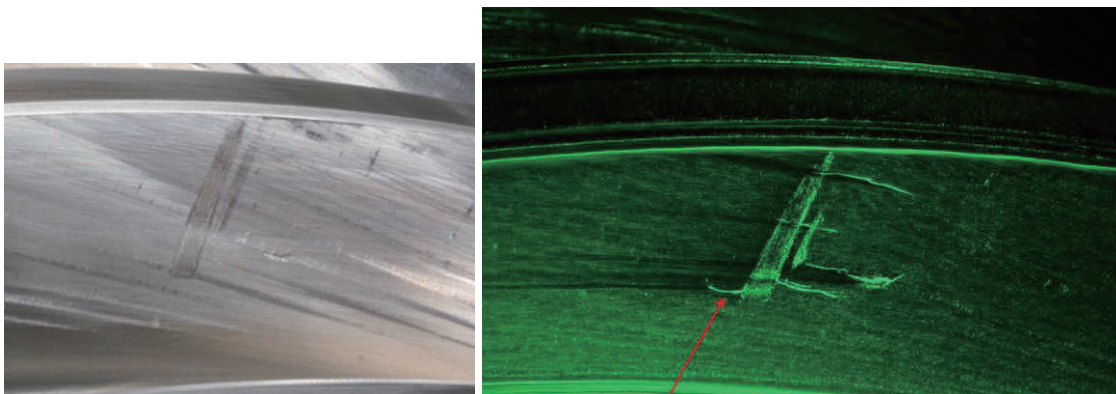


Fig. 7 Brittle crack initiation around the position of crash and drag of foreign object

The left photo of Fig. 6 is an outlook of the damage and the right photo shows the result of fluorescent magnetic powder detection. Many cracks initiate there due to this collision. This way of crack initiation suggests that the tooth flank is very brittle. Fig 7 shows another example. The outlook of this intrusion and crash of foreign object looks softer than the former example, but the fluorescent magnetic powder test indicates, many cracks initiate there and the tooth flank must be very brittle.

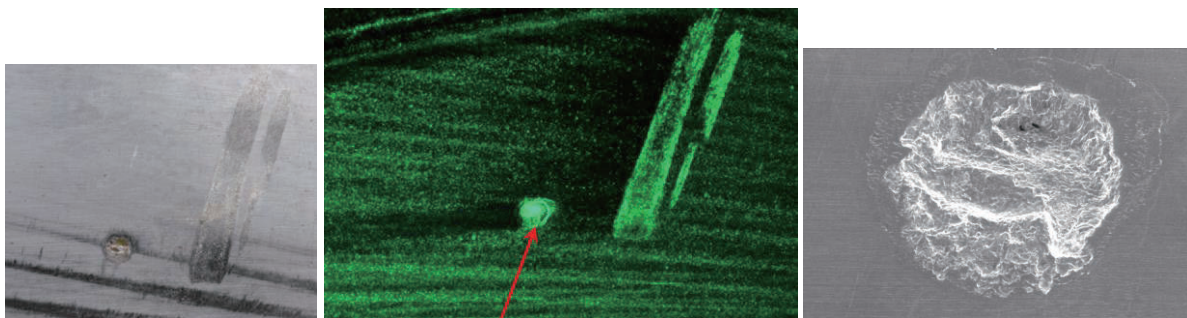


Fig. 8 Drag mark and indentation on tooth flank caused by crash of foreign object

Fig 8 shows another example. At the top of ridge of polygon tooth form deviation, a clear indentation due to the crash of intruded foreign object is found. Detailed observation of the indentation shows that some strong force acts on the upper wall of the indentation toward tooth tip direction, but there is no trace of dragging. At the right side of this indentation, trace of strong crash and drag of intruded foreign object is found, but in this case no micro-crack appears on the surface. Fig.9 right photo shows the cross section of this indentation. As seen in the rightmost figure on Fig.8, it is sure, that a strong force act toward tooth tip

direction, i.e. to right direction on the photo of Fig.9. This force induced microcracks, that initiate from the bottom wall of the indentation (right side wall in Fig.9 right) and the way of its propagation in tooth tip direction shows, the material is very brittle, branching and proceeding in multiple directions as if it were a spider net.

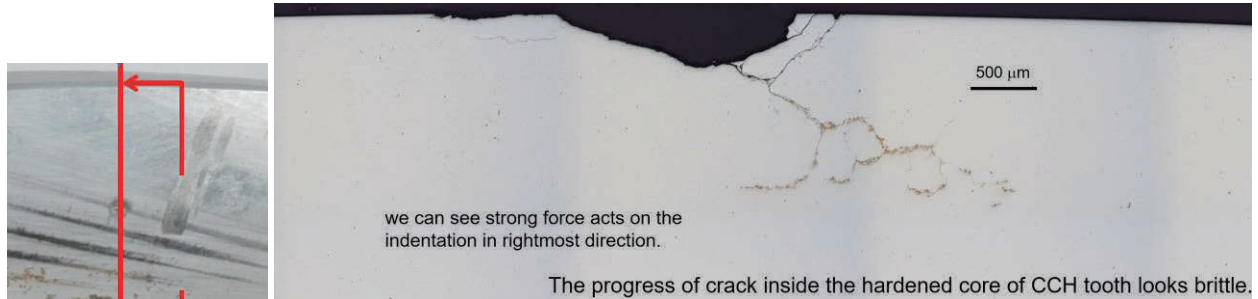


Fig. 9 Cross-section of an indentation caused by crash of foreign object and subsurface brittle cracks

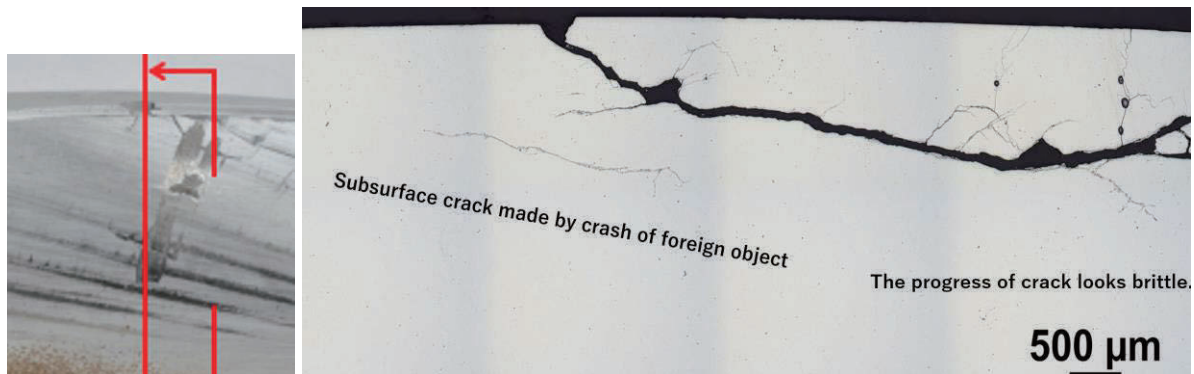


Fig.10 Cross-section of crash and dragged place of foreign object. Subsurface brittle cracks exist.

Fig.10 shows another example: intruded foreign object crashed the ridge of polygon tooth form deviation and rubbed the tooth flank and dragged. Right photo shows the cross section of the crashed position. A macro-crack proceeds toward tooth tip direction, right direction on the photo. Many micro-cracks branchingly initiate from the main macro-crack. The way of its propagation suggests that the material is very brittle. In the subsurface of hardend case, an independent micro-crack is also found. This way of micro-crack initiation indicates also, the material is very brittle.

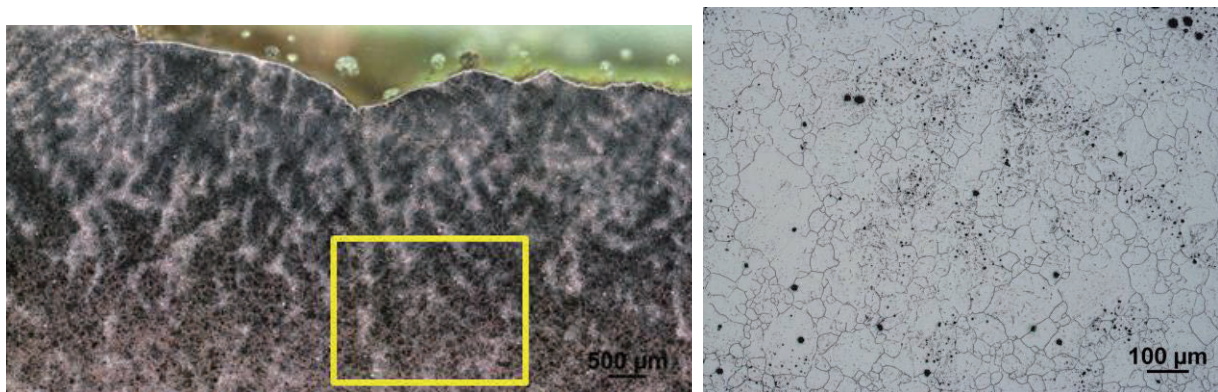


Fig.11 Heterogeneous steel texture and big crystal size of prior-austenite

Fig.11 shows the texture of the hardened case of this tooth. The left figure is the result of nital etching. It is obvious that the texture is not uniform. The texture figure shows that the alloy elements such as Cr, Mo, Ni, Mn, Si do not distribute homogeneously in the steel matrix,

it is as if segregation of alloy elements occurs. The right figure shows the result of multiple etching with picric acid. Large crystal of prior-austenite are observed; its diameter is sometimes over 300 μ m. This is an abnormal state, because normal size of crystal of prior-austenite is 20 to 30 μ m, in case of good steel with good heat treatment.

4. Distribution of micro-hardness and the Debye ring form irregularity

The distribution of micro Vickers' hardness of 4 teeth of the damaged bevel pinion was investigated with hardness distribution analyzer (HDA)^{[1][2]}. The measurement was worked out with 7 pathes for each specimen as shown in Fig.12.

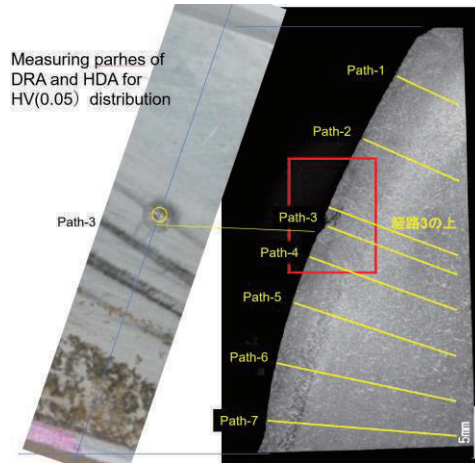


Fig.12 Measuring paths

Fig.13 is a typical example of hardness distribution: To ensure the geometrical accuracy of gears, the tooth flank is finish-cut with CBN-blade cutter after CCH. Tooth flank surface is therefore removed and the layer of hardness drop due to decarborizing no more exists.

The hardness at the surface is the highest. The scattering of the hardness near the CCH surface is almost HV90. Inside the CCH layer, there is also hardness scattering nearly by HV100. It is though usual for the steel material for large gears. In the case of good CCH gears, the HV scattering in the range from HV450 to HV650 is considerably small, but in the case of this pinion, considerable wide scattering of HV exists in this zone of the HV inclination. The effective case depth (ECD) varies from 2.73 to 3.62 mm. This is of some problem: It is impossible to keep the single value of ECD specified at the gear design. In the core, there is a hardness scattering about HV200. This situation is though usual. Perhaps this may be the global average quality of large gear steels.

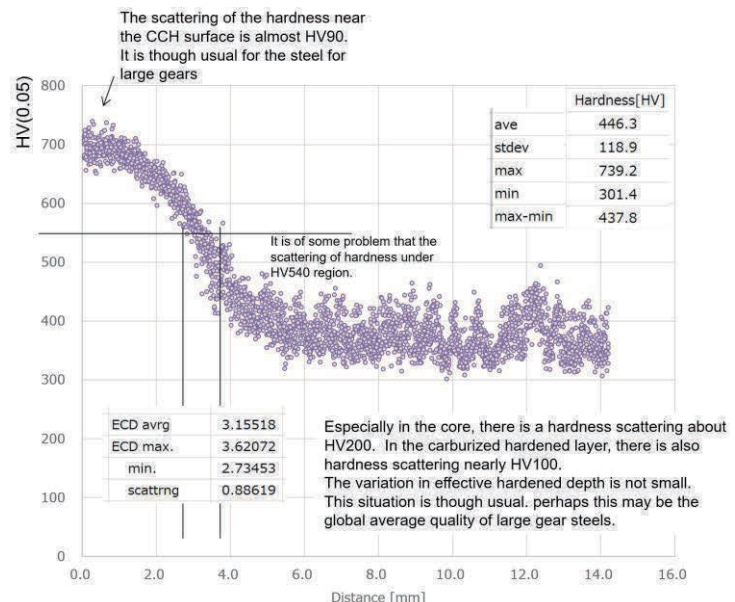
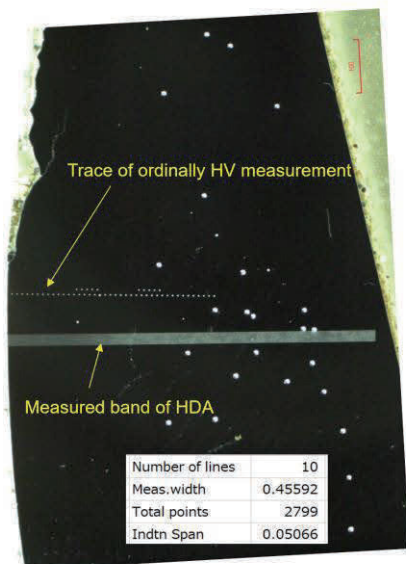


Fig.13 Path of HV measurement and a typical result of hardness distribution

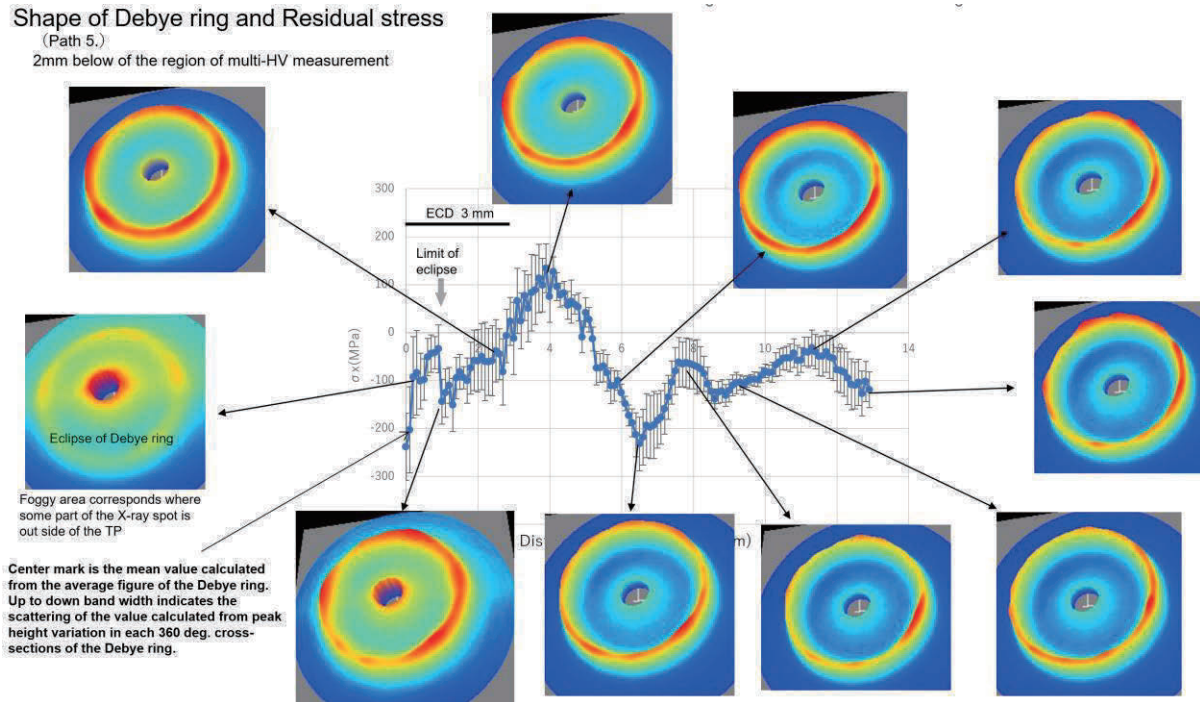


Fig.14 Shape of Debye ring and the run of residual stress

Very near the surface, the X-ray irradiating spot is eclipsed by the edge of the specimen and the reliability of the measurement drops. The measuring reliability in the range of larger distance over 0.8mm is considered OK.

Fig.14 is a typical example of shape irregularity of Debye ring along the measuring path 5, cf. Fig.12. The measurement is carried out with Debye ring analyzer (DRA)^{[3][4]}. The Debye ring for good and homogeneous steel takes an axially symmetric form of smooth crater, but the form irregularity of Debye ring of this steel, e.g. height change of crater mountain peak around its circumference, is large. This irregularity means non-uniform directional state of X-ray diffraction, i.e. the orientation of ferrite crystal, is not random. It is biased. It is clearly observed that the height of crater mountain changes along its peak path. This means the orientation of ferrite crystal is biased. Such situation has some connection with the swelling up of prior-austenite crystal and this is often an indication of not-favorable state of steel texture.

Fig.15 compares the change of residual comp./ tensile stress of OK and of damaged part of the tooth flank. The abscissa for path-3 is off-set to the right by the amount of tooth flank delamination depth. The residual stress distribution under the damaged point (path-3) looks, as if the form of residual stress distribution

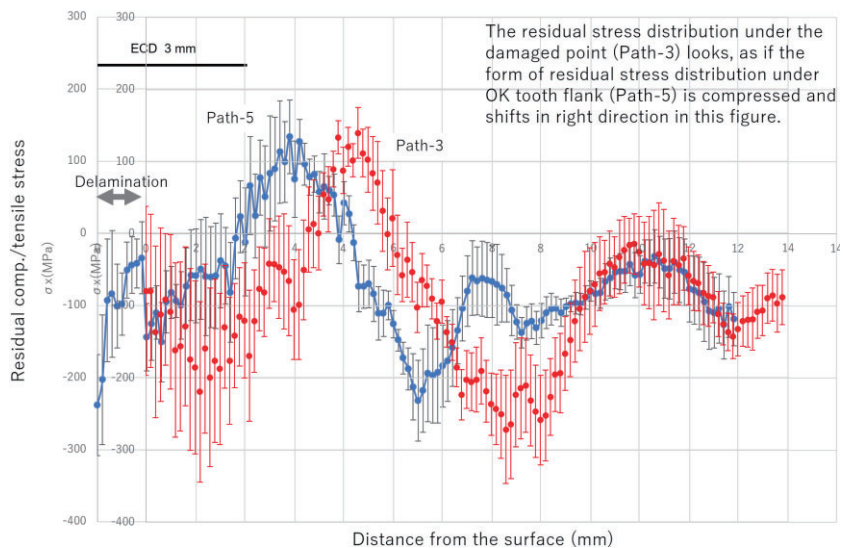


Fig.15 Residual comp./tensile stress of OK and damaged tooth flank

under OK tooth flank (path-5) is compressed in right direction. Strong up and down of the residual stress values along the measuring path to the depth is strange and the existence of residual tensile stress at the foot of carburized layer (at depth 3 to 4 mm) is also out of our common sense of gear engineers, cf. Annex.

Fig.16 compares the change of residual shearing stress of OK and damaged part of the tooth flank. The residual shear-stress distribution under the damaged point (path-3) looks flat in comparison with that under OK tooth flank (path-5). Strong repeating subsurface stress induced during power transmission flattens the different amount of deformation of each crystal. As the result, the residual stress values along the depth becomes smoother.

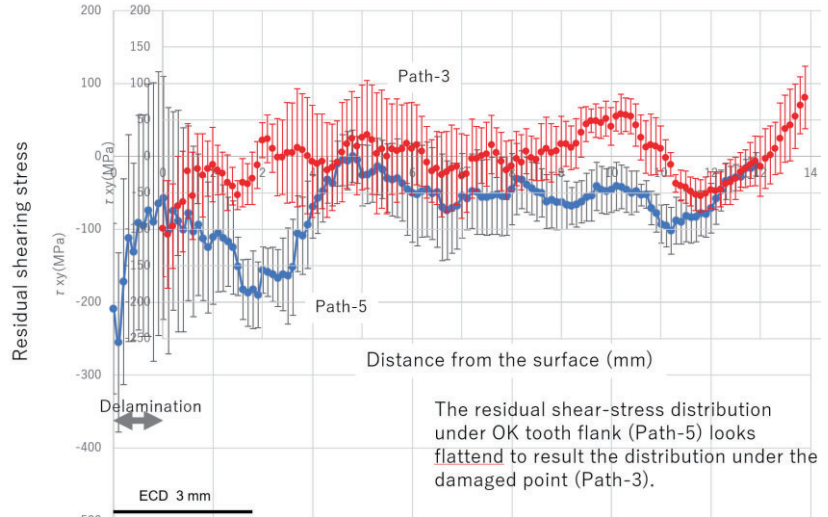


Fig.16 Residual shear-stress of OK and damaged tooth flank

Fig.17 left compares the change of FWHM of OK and damaged part of the tooth flank. The FWHM distribution under the damaged point (path-3) looks somewhat more flat in comparison with that of OK tooth flank (path-5). The cause of this change is thought to be as same as the reason explained in Fig.16. The right figure of Fig.17 shows how the measured FWHM value jumps at each adjacent measuring point. The average amount of the jump and its scattering band in different cross section of Debye ring receives no influence of tooth flank delamination. It is though matter of notice, that the state of this adjacent jump of FWHM is fairly large near the surface. It looks as if, the greater the amount of carbon diffusion inside the texture, the greater this value of jump scattering.

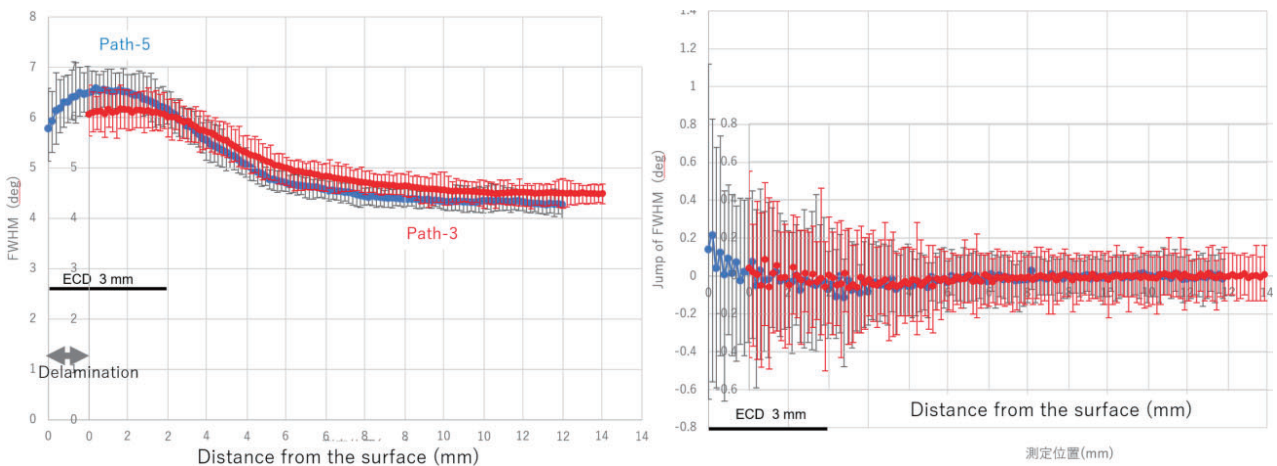


Fig.17 State of FWHM of OK and damaged tooth flank and their jump at adjacent measuring point

The analysis of 3D form of Debye ring can be summarized as follows:

- (1) Decrease of FWHM → Hardness and the strength of the matrix decreases
- (2) Existence of residual tensile stress → Strength of the matrix decreases
- (3) Plus/minus change of residual shearing stress
→ There is much irregular orientation of ferrite crystals that affects matrix strength
- (4) Scattering of the local peak height of Debye ring crater in 360deg. cross section
→ It reflects the degree of scattering of FWHM and of residual stress
- (5) Jumping amount of measured values in adjacent points
→ It shows the degree of “neighbor-existence” of local high stress concentration and of weak local points inside the steel

5. Meaning of distribution difference between micro HV and FWHM

It is well known, that the FWHM has strong positive correlation with hardness. When we compare the behavior of micro-HV distributionm (Fig.13) with the behavior of FWHM (Fig.17), we find a contradiction from our common knowledge mentioned above :
When we see the run of the distribution near the surface of CCH case in Fig.18, the FWHM drops toward the surface, but the HV does not.

The meaning of this discrepancy can be explained as shown in Fig.19: At the HV measurement, stylus makes indentation on the target surface. The stylus induces plastic deformation of the mixture of steel matrix, hard inclusions and precipitation particles. Measurement of HV reflects the degree of plastic deformation of such mixture of hard particles and rather softer bonding matrix.

X-ray diffraction measures the deformation of ferrite crystals existing in ca. 8μm depth from the surface. Cementite and other hard particles are free from X-ray diffraction and does not affect the Debye ring formation. When good steel is well case carburized and hardened, hard particles push the surrounding matrix and compressive residual stress appears in the ferrite there and FWHM increases. The FWHM of X-ray diffraction in such a case shows the index for the hardness or the strength of the total matrix including hard particles. The state

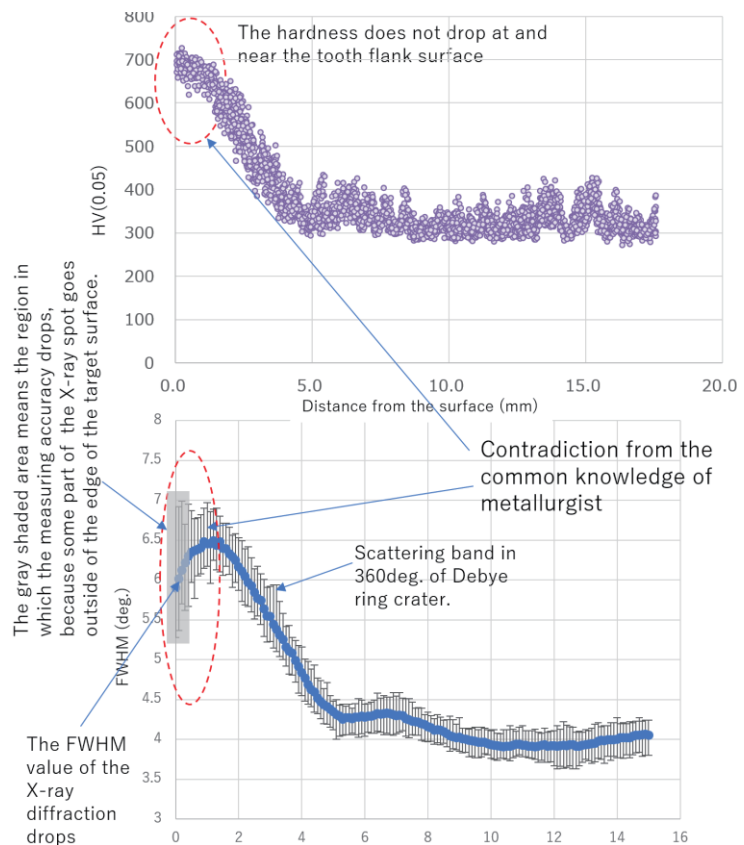


Fig. 18 Comparison of hardness and FWHM distribution

of increasing HV with decreasing FWHM means therefore, that the hardness of the matrix of the steel decreases, but the existence of hard particles resists the plastic deformation of the total steel to keep the macroscopic hardness. The degree of the lack of ductility corresponds to increasing HV value and the degree of FWHM decrease.

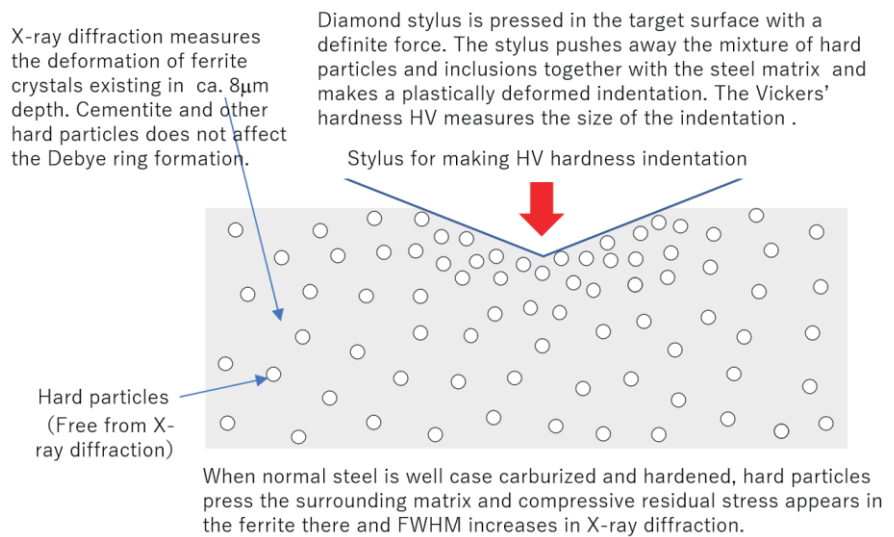


Fig.19 Contribution of ferrite matrix and hard particles like cementite on X-ray diffraction and Vickers' hardness

Referring the residual stress in Fig.15, some tensile stress appears at a little distant place from the surface inside CCH case. Fig.20 shows the state of residual stress of another tooth of the same pinion. Clear tensile stress is observed at the surface of CCH case. When load acts on gear tooth, a high stress appears around hard particles in the tooth flank material and that high concentrated local stress induces micro-crack to trigger tooth flank fracture in a very local soft point near the hard particle inside the matrix. The way of fracture of such steel looks brittle. In the upper figure of Fig.20, some brittle micro-cracks are observed in this area. This situation is unfavorable for the capacity of tooth flank durability, especially of high strength alloyed steel.

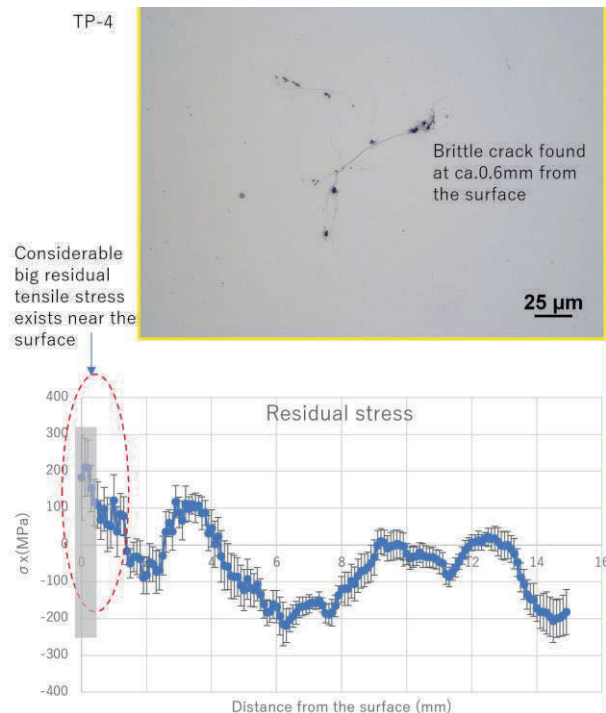


Fig. 20 Existence of tensile stress in CCH case and a brittle microcracks

Fig.21 illustrates the relation between the causes of the tooth flank damage of pinion, from the material and heat treatment side and from the induced stresses and operational condition side: Micro cracks initiate inside carburized and hardened case and develops to the peeling-off of tooth flank damage as seen in Fig.1.

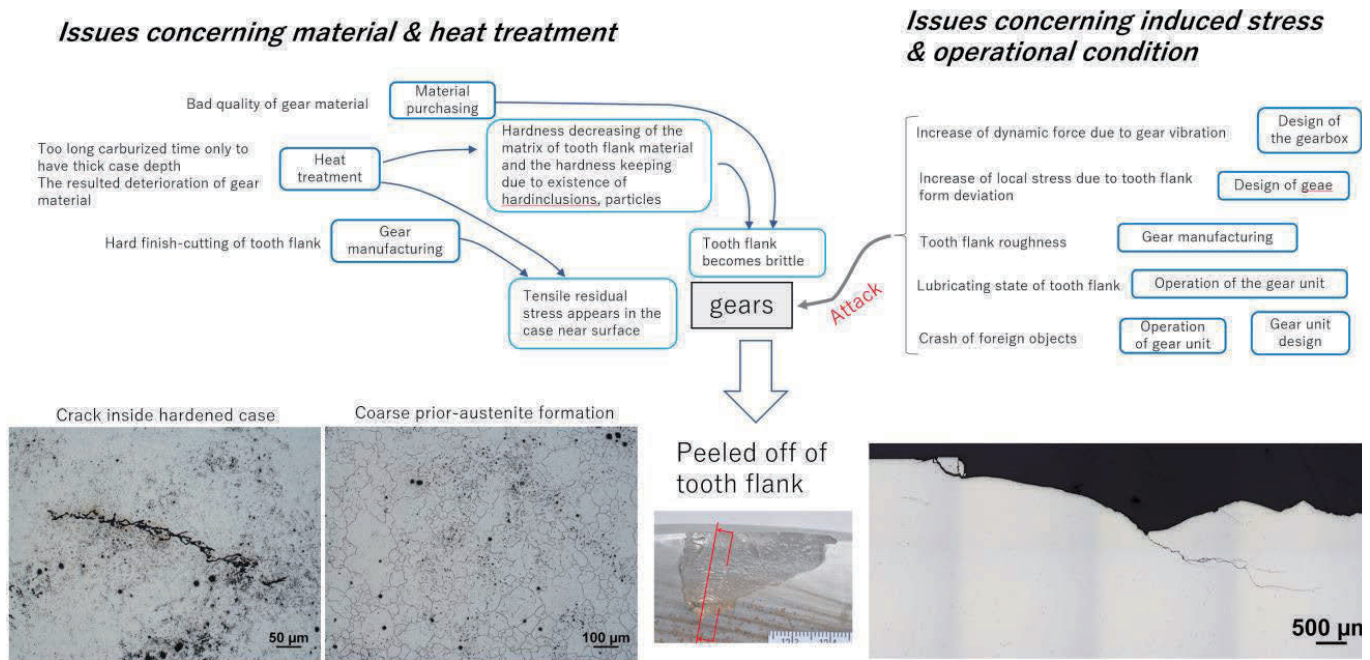


Fig.21 Scheme of the cause and development of the peeing-off tooth flank of the Fig.1 incident

6. Conclusions

1. To evaluate tooth flank form deviation from local 3D form measurement is proposed for the tooth flank durability prediction, that is to introduce the concept of “Effective tooth flank form deviation”, which is obtained by subtracting the [Smooth 3D ellipsoid that is obtained by the best fitting to the measured 3D form] from the [Measured 3D form of tooth flank].
2. In case of very heavily carburized and hardened gears from problematic steel, it was observed that the FWHM drops while the hardness keeps harder value. It is a contradiction from our common sense, that the distribution of FWHM correlates well to the hardness.
3. This situation indicates that the hardness of the matrix of the steel decreases, but the existence of hard particles resists the plastic deformation of the total steel to keep the macroscopic hardness. Such steel becomes brittle.
4. Some residual tensile stress can appear in the case of heavily carburized and hardened gear teeth. This situation concerns unfavorable toughness of tooth flank, especially of high strength alloyed steel.

References

- [1] A.Kubo, H.Nagae, M.Akiyama, “Evaluation of gear steel by very local fracture test “ , Proc. International Gear Conference, August 2018, Lyon Villeurbanne, France
- [2] A.Kubo, M.Nagae, K.Kawaski, “Japanese standardization for gear steel qualification via evaluation of HV-scattering”, Proc. VDI International Conference on gears, September 2019, Garching, Germany

[3] A.Kubo, T.Sasaki, "Fast and versatile measurement of residual stress and hardness of gear and shaft materials " , Proc. VDI International Conference on gears, October 2015, Garching, Germany

[4] A.Kubo, M.Nagae, "High-speed measurement of hardness distribution with X-ray diffraction", Proc. VDI International Conference on gears, September 2022, Garching, Germany

Annex

Residual stress changes its value according to the orientation depending deformation of crystal structure. Fig.22 shows such state of residual stress from the CCH surface to the core. The blue curve shows the run of residual stress, when the X-ray irradiates in measuring path direction, perpendicular to the surface. The orange curve shows the run, when the X-ray irradiates in parallel direction to the surface, perpendicular to the measuring path. You can see the value difference of the measured residual stress between blue and orange curve. Tensile residual stress appears in one direction.

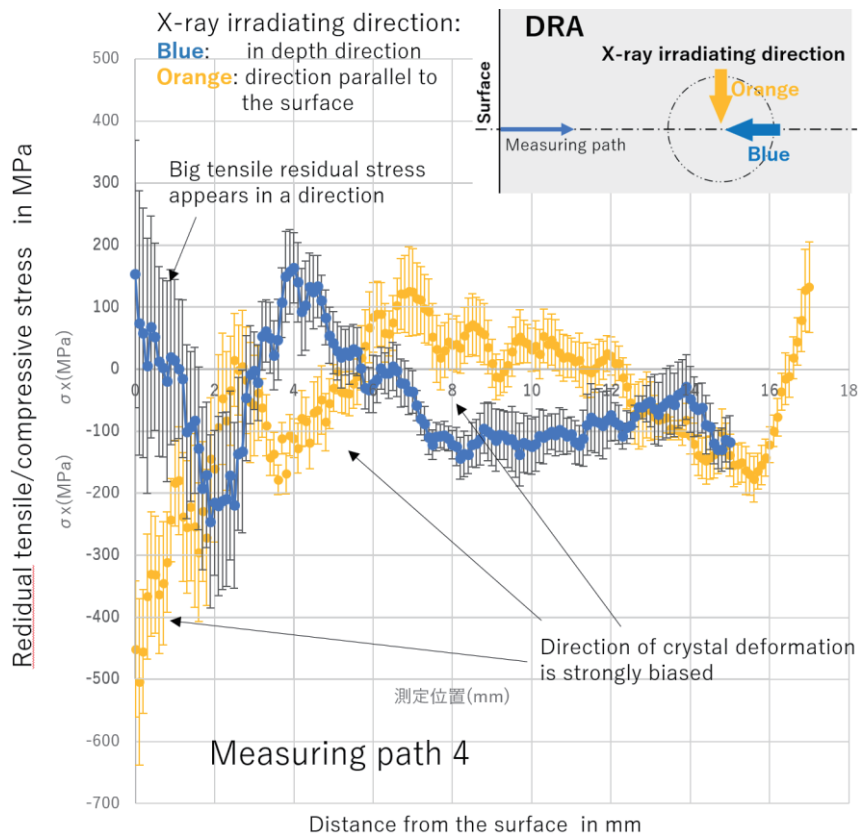


Fig.22 Dependence of residual stress on the X-ray irradiating direction

特別研究員による成果

銀被覆ビスマス系線材の機械的特性およびその応用製品の改良に関する調査研究

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、REBCO 系線材および MgB₂ 線材とそれらの応用製品の改良のため製品の製作過程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、REBCO テープにも対象材料を広げて、それら線材の臨界電流の曲げ歪依存性を平曲げ法および縦曲げ法により調べた。曲げ直径が小さくなると臨界電流が劣化し始めるが、その原因について材料組織学的な観点から考察した。

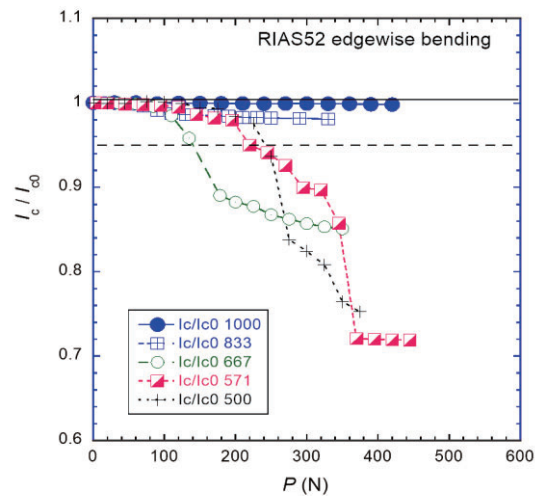


図1 規格化された臨界電流の縦曲げ荷重依存性

BSCCO テープに関する成果の一部を図1に示す。縦曲げ直径を500~1000mmの範囲で変化させたときの曲げ荷重による変化を示す。曲げ直径が833mmより大きくなると臨界電流の変化がないが、それより小さくなると臨界電流は減少する。さらに詳細を調べるために試料の取り付け、荷重の印加状態等の因子が影響等を調査する。

3. 成果の公表

- 1) 長村光造、町屋修太郎 “REBCO テープ縦曲げにおける曲げ歪分布と破断挙動” 2023 春低温工学・超電導学会講演概要集 1A-p10
- 2) 長村光造、町屋修太郎、武田宗一郎、山崎浩平 “BSCCO テープにおける縦曲げ歪と臨界電流の関係” 2023 秋低温工学・超電導学会講演概要集 3B-a06
- 3) 佐藤倅希、長村光造、町屋修太郎, Shin Hyung Seop, “実用 REBCO 線材の断面形状と真応力” 2023 秋 低温工学・超電導学会講演概要集 1P-p07

報告書作成日 令和6年4月23日

機能的構造の最適化による MgB_2 超電動線材の 真性ひずみ特性の改善

特別研究員 長村光造

共同研究先(1)：大同大学

共同研究先(2)：核融合科学研究所

1. 目的

核融合科学研究所との共同研究として2021～2023年度わたり実施された機能的構造の最適化による MgB_2 超電導線材の真性ひずみ特性改善に関する成果報告である。

2. 成果

機械的特性は複合超電導線の製造時、磁場発生中のコイルに発生するフープ力等に対する安定性を検討するうえで重要なパラメータである。ヤング率、熱膨張係数を考慮した複合超電導線を設計することにより機械的性質に優れた超電導線を製造することができる。このような観点から工業化されている複数の MgB_2 超電導線の機械特性を比較検討した。図1に示すように現状ではHitachi、Columbus、Hyper Tech およびSam Dong の4社から複合 MgB_2 超電導線が市販されている。本研究ではこれら市販されている線材の引張試験を行い引張特性の比較検討を行った。さらに複合構造をもとに計算で予測したヤング率は実測した値によく一致することを明らかにし、真性ひずみ特性改善の指針を得た。

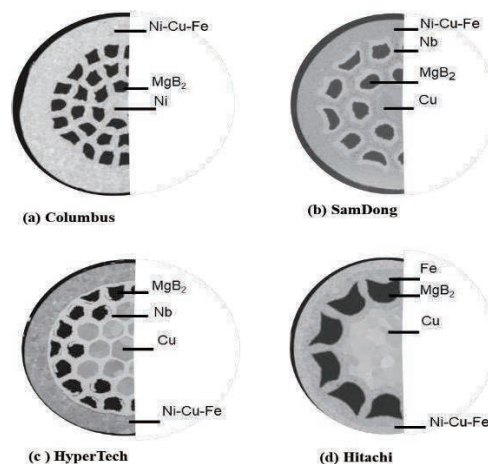


Fig. 1 Cross section of four kinds of MgB_2 wires investigated in present study.

3. 成果の公表

(1) Shutaro Machiya, Kozo Osamura, Yoshimitsu Hishinuma, Hiroyasu Taniguchi, Stefanus Harjo and Takuro Kawasaki; “Measurement of Mechanical Behavior of 11B Enriched MgB₂ Wire Using Pulsed Neutron Source”,
<https://doi.org/10.20944/preprints202307.1651.v1>

(2) 町屋修太郎, 長村光造, 菱沼良光, Stefanus Harjo, 川崎卓郎, “MgB₂ 線材の中性子散乱による歪測定”, 2023 秋低温工学・超電導学会講演概要集 1P-p14

報告書作成日 令和6年4月23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して、国内委員会での検討をもとに国際標準の原案を IEC/TC90 に提案する。

2. 成果

SDGs(持続可能な開発目標)に向けて電気エネルギーシステムの再構築を考慮する時期に来ている。地球全体で太陽光エネルギーを効率的に受容するためには電気エネルギーに変換して、昼夜による電気エネルギーの使用を平準化することが望まれる。その実現のためには地球規模の送電網を構築することである。現状では電力送電の主要幹線には Cu/Al 等の常伝導導体が使われている。それらの金属導体の電気抵抗は小さいといえども 20,000 km に達するような超長距離送電ではジュール損を無視することはできない。長距離送電には電気抵抗がほぼゼロに近い超電導直流送電が不可欠となる。本提案ではアジアー欧州間の電力送電をモデルケースとして、想定される必要電力量を送電するために要求される超電導直流送電網の要件を考察し、基礎となる実用超電導線の特性、資源量、製造コスト等を試算し、その実現性を考察した。

このような世界規模の事業の実現のためには国際的な技術協力が不可欠である。そのシステムとして IEC の国際標準化の活動のもとで実現するのが現実的であることを説明した。ここで提案する国家間にまたがるプロジェクトには国際合意・協力が不可欠となる。まず各国の専門家が協力して超電導直流電力網の施設のための技術的マニュアルの作成と合意が前提となる。このような国際的な合意を必要とする事業を推進するための組織として IEC(International Electrotechnical Commission)が相応しい事業体と考えられる。これまでに各国の専門家の協力のもとに多くの超電導に関する国際標準を制定してきており、その成果については国際的な高い評価が得られている。各国ですでに超電導直流・交流ケーブルのプロジェクトは実施・計画されている。各国の電力事情によりその整合性が計られている。しかし超電導ケーブルの技術・経済性の面から今後国際的に協力して、とくに長距離の国際超電導直流送電網を建設するという視点から、どのような技術的要素を共通化する必要があるかを議論することが必要となる。また長距離でなくとも技術要素の共通化は世界的普及に大きなインパクトを与えることが予見された。

3. 成果の公表

長村光造, 三戸利行, 松下照男, 西島元, 筑本知子, 早川直樹, 富田優, 大屋正義, 向山晋一, “国際超電導直流送電プロジェクトと標準化の検討(1)”, 2023 春低温工学・超電導学会講演概要集 3B-a09

報告書作成日 令和6年4月23日

永久磁石材料の高性能化 高保磁力化指針構築

特別研究員 松浦 裕

1. 目的

永久磁石の磁化反転プロセスを明らかにするとともに、磁石特性の改善の方法について探索を行う。

2. 成果

(1) これまでの各種Nd-Fe-B焼結磁石およびフェライト磁石の磁気測定結果（保磁力(H_c)の配向度依存性、角度依存性および H_c より低い減磁界領域でのリコイルカーブに見られる僅かな減磁）および軟X線磁気円二色性顕微鏡(XMCD)から得られた結果を合わせ磁化反転時に磁石内で起こっている現象について纏めた。

(2) XMCD観察は磁石表面における磁化反転現象の観察であり、常に内部情報を反映しているのか（表面の磁化は死んでいる（保磁力を失っている）のか？生きている（磁石内部と同じ保磁力を持っている）のか）が問題となっていた。

XMCDでは偏光顕微鏡による磁区観察と異なり、磁石研磨後の鏡面観察ではなく破面観察ですることから磁石の粒界を表面に含んでいることから、定性的に磁石内部情報を反映しているのでは無いかと考えられてきた。今回、磁気測定の減磁曲線にXMCD観察面に掛かる反磁界係数および観察までに起こる磁気余効を考慮すると、XMCD観察面の平均減磁曲線（観察領域全体を平均した減磁曲線）に一致することを見出した。

この結果により、XMCD観察結果は磁石内部の情報を定量的に反映しているという初めての確証を得ることが出来た。

(3) XMCDによる観察から磁化反転過程では保磁力より小さい減磁界領域で結晶粒の離散的磁化反転が起こり、その後、離散的磁化反転した結晶に隣接した結晶に反転領域が広がり、反転粒の集団（クラスター）を形成することが分かった。その後、このクラスターの成長により保磁力に到達することが明らかとなった。

(4) 磁気測定の保磁力より低い減磁界領域に見られる僅かな減磁はXMCDでの離散的な結晶粒の磁化反転に一致することが確かめられた。

また、保磁力の配向度依存性から予想された保磁力点でクラスターを形成していることがXMCDで視覚的に確かめることが出来た。

(5) これまでフランスNeel研が1991年に発表した4.2KでのPr-Fe-B永久磁石の角度依存性について解析を行うと、磁壁移動で最大のクラスターを作ると考えられる閾値（磁化反転領域角度45°）と低角度側で良く一致しているが、マックスプランクKronmullerらの磁化一斉回転（ニュークリエーションモデル）とは大きくかけ離れていることが確かめられた。

これらの結果はNd-Fe-B焼結磁石の保磁力は磁壁移動で決定されていることを強く示唆している。

(6) 離散的結晶粒の磁化反転からクラスターが発生する減磁界の値はXMCDの解析から磁気測定減磁曲線で角形性を表す指標 H_k （残留磁束密度(Br)が0.9 Br となる磁界）に極めて近いことも確認された。これまで不明であった H_k の物理的意味を明らかに出来た。

(7) ただし、離散的に磁化反転する結晶粒が何であるかについては以前不明である。

3. 成果の公表

(1) Yutaka Matsuura, Keisuke Ishigami, Ryuji Tamura, Tetsuya Nakamura, "Demagnetization processes of Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets as demonstrated by soft X-ray magnetic circular dichroism microscopy", Journal of Magnetism and Magnetic Materials (2023), 170854

(2) 松浦裕, "Nd-Fe-B 焼結磁石およびフェライト磁石の磁気測定および軟 X 線磁気円二色性顕微鏡から導かれる磁化反転メカニズム", 電気学会マグネティクス研究会資料 MAG-23-180

(3) Y.Matsuura, "Demagnetization of Nd-Fe-B Sintered and Ferrite Magnets Derived from Magnetic Measurements", Intermag Conference Proceeding (WPC-10), 2023.5.19 ポスター発表

(4) 松浦裕, "Ga 添加 Nd-Fe-B 焼結磁石およびフェライト磁石の保磁力配向度依存性と角度依存性", 日本金属学会, 富山大学, 2023.9.21, 口頭発表

(5) 松浦裕, "Nd-Fe-B 焼結磁石およびフェライト磁石の磁化反転過程", 日本金属学会, 東京理科大葛飾キャンパス, 2024.3.15, 口頭発表

上記論文を次項に掲載する。

報告書作成日 令和6年4月25日

Demagnetization processes of Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets as demonstrated by soft X-ray magnetic circular dichroism microscopy

Yutaka Matsuura¹, Keisuke Ishigami², Ryuji Tamura³, Tetsuya Nakamura^{2,4}

¹Research Institute for Applied Sciences, 49 Ohi-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8202 Japan

²Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198 Japan

³Department of Materials Science and Technology, Faculty of Industrial Science and Technology, Tokyo University of Science, 6-3-1 Niijuku, Katsushika-ku, Tokyo 125-8585 Japan

⁴International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Sendai, Miyagi 980-8577 Japan

Abstract

The demagnetization processes of Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets are investigated using X-ray magnetic circular dichroism microscopy (XMCD). The average XMCD demagnetization curves are compared with the demagnetization curves from magnetic measurements. It is found that the magnetization reversal of the magnets proceeds in two steps. First, the grains are discretely demagnetized in a weak demagnetization field. When the strength of the demagnetization field increases, the magnetization of the grains adjacent to the discretely reversed grains is also reversed to form a cluster of reversed grains, and this cluster grows. Coercivity is achieved through the growth of such clusters. The demagnetization curves from XMCD and the demagnetization curves from the magnetic measurements agree well with each other when the self-demagnetization field and the magnetic after-effect in the XMCD measurement are taken into account. This result shows that the information obtained from the XMCD reflects the bulk information.

1. INTRODUCTION

Nd-Fe-B sintered and ferrite magnets are essential materials in a wide range of

applications. Since the development of Nd-Fe-B sintered magnets in the early 1980s [1], their production has rapidly increased due to their excellent magnetic properties and resource availability. However, as restrictions on carbon dioxide emissions are being reinforced worldwide, the demand for Nd-Fe-B sintered magnets for automobile applications is increasing. Such applications include traction motors in electric vehicles and electric power steering and electric appliances, including compressor motors for air conditioners.

Ferrite magnets mainly use iron oxide and Ba or Sr carbonate as raw materials. Their raw material and production costs are lower than those of Nd-Fe-B sintered magnets. They are widely used in automobile accessory motors, such as wiper motors, window motors, and starter motors. They are the most commonly produced among the various types of magnets, even though their magnetic properties are inferior to those of Nd-Fe-B sintered magnets. Recently, the magnetic properties of ferrite magnets have been improved over those of the conventional M-type Sr ferrite with the introduction of the Sr-La-Co M-type ferrite and Ca-La-Co M-type ferrite [2], [3].

Some methods and materials have already been invented and produced to improve the magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets, particularly their coercivity (H_{cJ}) [4], [5]. Improvements in the residual magnetization (B_r) are also vital for reducing overall device sizes. It is well known that three phases, which are the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ main phase, Nd-rich grain boundary phase and boron-rich phase, exist in Nd-Fe-B sintered magnets [6]. Increasing the fraction of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase is crucial to improving B_r . However, when the main phase increases and the Nd-rich phase disappears, the H_{cJ} of Nd-Fe-B sintered magnets also vanishes [7]. Another factor that affects B_r is the alignment (α) of the grains, defined as $\alpha = B_r/J_s$, where J_s is the saturation magnetization of the magnet. When the c-axis of every $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grain is aligned in the same direction ($\alpha = 1$), the highest B_r is achieved. This guiding principle led to the highest achieved energy product ($(BH)_{max}$) of Nd-Fe-B sintered magnets [8]. However, it was found that H_{cJ} gradually decreases as the alignment improves until $\alpha = 0.95$ and then declines rapidly for $\alpha > 0.95$ [9], [10]. For ferrite magnets, a phenomenon similar to that for Nd-Fe-B sintered magnets is observed, with H_{cJ} also decreasing with α . It is concluded that these phenomena must relate to the underlying coercivity mechanisms or reverse magnetization processes. It can also be concluded that the magnetic domain wall motion

determines H_{cJ} , and not the coherent rotation of the magnetization [11], [12], [13], [14].

If the magnetic domain walls determine H_{cJ} , where does the magnetic domain or the magnetic domain wall initially emerge in these Nd-Fe-B sintered magnets? It can be expected that due to the excellent rectangularity of the demagnetization curves of Nd-Fe-B sintered magnets, the nucleation of reverse magnetization should emerge at the starting point of the steep decrease in magnetization, which is in the vicinity of H_{cJ} [15], [16], [17], [18]. However, in the recoil curves for a magnetic field below H_{cJ} , for which the demagnetization curves are straight lines, it has been found that a small demagnetization is continuously detected as the strength of the demagnetization field increases [19]. It has also been shown that this minor demagnetization in the recoil curve occurs throughout the entire volume of the magnet and is not related to the demagnetization caused by surface degradation due to the tooling of the magnet surface. These results suggest that the magnetic domains or magnetic domain walls already exist in magnetic fields with strengths lower than H_{cJ} , and they are expected to affect H_{cJ} . A recent study showed that the Nd-rich boundary phase, regarded as a non-magnetic material from the Nd-Fe-B ternary phase diagram [6], has a higher iron content than the equilibrium state and is ferromagnetic [20]. From this result, it can be speculated that every grain is magnetically connected. However, their thicknesses are only several nanometers, and therefore they make up a meager fraction compared with the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains, which have a grain size of 5–10 μm . This estimate shows that the minor demagnetization detected in the weak demagnetization field comes not only from the grain boundary phase, but primarily from the demagnetization of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains themselves.

The alignment dependence of coercivity (ALDC) has been investigated to clarify whether grains of Nd-Fe-B sintered and ferrite magnets reverse their magnetization via magnetic domain wall motion or coherent rotation of magnetization. [21], [22], [23], [24] [25]. The ALDC results show that the magnetic domain wall motion determines H_{cJ} for Nd-Fe-B sintered magnets [11], [12], [13]. However, the calculated ALDC is different from the experimental ALDC data when it is postulated that every grain independently reverses via magnetic domain wall motion. This leads to the conclusion that individual grains do not reverse independently. It is expected that a crust or cluster of reversed grains will form at H_{cJ} [19].

When we used the ALDC results to calculate the angular dependence of coercivity (ANDC), the resulting ANDC agreed well with the experimental results in a small-angle range of 0 to 40 degrees [21], [22], [23]. These results show that the H_{cJ} values of these magnets are determined by the domain wall motion and by the formation of a cluster of reversed grains.

The ANDC observed in Ga-doped Nd-Fe-B sintered magnets [22], [23] and ferrite magnets are typical evidence of the coherent rotation of magnetization or the Stoner–Wohlfarth model [26]. However, even in these magnets, the magnetic domain wall motion determines the H_{cJ} because the ALDCs of these materials show that their H_{cJ} s are still lower than those of isotropic magnets. It can be speculated that these phenomena also come from the formation of clusters of reversed grains.

The ALDC and ANDC magnetic measurements and the recoil curves of these materials indicate that in a magnetic field of strength lower than H_{cJ} , magnetization reversal of the grains occurs. A cluster of reversed grains then forms somewhere in the demagnetization field, and H_{cJ} is achieved through the growth of such a cluster.

However, a magnetic measurement (MM) alone is insufficient to determine what occurs in the demagnetization process because the conclusion of the MM originates from the ALDC and the ANDC at H_{cJ} . The information obtained from the recoil curve is limited to the magnetic field region below H_{cJ} . Therefore, it is necessary to synthesize the information obtained from the MM results using a visualization method. This paper examines the demagnetization process using soft X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) microscopy, which was established in SPring-8 at Sayocho, Hyogo, Japan [27]. Finally, it compares the outcome with the information from the MM.

2. EXPERIMENT

$\text{Nd}_{15}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{6.0}\text{Fe}_{\text{bal}}$ magnets with $\alpha = 0.96$ and $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ with $\alpha = 0.93$ were used for this experiment. Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. provided the Nd-Fe-B sintered magnets, and TDK Corporation provided the ferrite magnets. For the MM, the magnets were cut into $7 \times 7 \times 7$ mm pieces, with the easy magnetization direction along one 7-mm side. The magnetic properties were measured using a pulse high-field magnetometer, TMP-2-08s25VT, with an 8 T magnetic field manufactured by Toei Industry Co., Ltd. in Tokyo, Japan. The 8 T maximum magnetic field was applied to the

Nd-Fe-B sintered magnets, and a 2 T maximum magnetic field was used for the ferrite magnets. A demagnetization field correction was used to correct the demagnetization curve of the MM.

The XMCD microscopy was performed at the soft X-ray beamline, BL-25SU, of SPring-8. The samples used in the XMCD were cut into pillar shapes with dimensions of about $0.6 \times 0.6 \times 5 \text{ mm}^3$, in which the longitudinal direction was the easy magnetization direction. The magnets were fractured perpendicularly to the longitudinal direction under a high vacuum ($\sim 4.89 \times 10^{-6} \text{ Pa}$) to prevent oxidation of the cracked surface in the sub-chamber and were then transferred into the main chamber with $\sim 4.6 \times 10^{-7} \text{ Pa}$. In a previous paper [28], it was verified that a fractured surface is covered with the Nd-rich phase and does not suffer degradation in magnetic properties. The XMCD measurements were performed on the fractured surface, which is the perpendicular surface to the easy magnetization direction. The XMCD measurements were conducted at room temperature with the following external magnetic fields (H): $-4.0 \text{ T} < H < +4.0 \text{ T}$ for the Nd-Fe-B sintered magnets and $-2.0 \text{ T} < H < +2.0 \text{ T}$ for the ferrite magnets. The measurement area was $55.95 \times 60.00 \text{ }\mu\text{m}^2$, and the scanning step was 150 nm.

The X-ray absorption intensity was measured using the total electron yield (TEY) at the Fe L_3 pre-edge (704.0 eV) and the Fe L_3 edge (707.9 eV for an Nd-Fe-B magnet and 709.85 eV for an $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ magnet). A bias voltage of -18 V was applied to the sample to ensure that the compensation current was less affected by the magnetic field [27]. The photon energies chosen for the L_3 edge absorption contrast were those with the strongest XMCD intensities at this edge, referencing the XMCD spectrum in the literature for an Nd-Fe-B magnet [29] and a measurement for the $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ magnet (Fig. S2). The X-ray beam spot size on the sample surface was approximately $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ and the focal depth was about 5 μm . The probing depth was estimated to be 1.1 nm [30]. The XMCD was determined from the ratio of the difference and sum of the images taken with left and right circular polarization. This gave access to the local magnetic properties and to the magnetization reversal process [28].

3. RESULTS AND DISCUSSION

From Fig. 1 (a) and (b), it can be seen that there is a big difference in the grain sizes of the Nd-Fe-B and ferrite magnets, where the average grain size of the Nd-Fe-B sintered

magnets is $4.5 \mu\text{m}$, and that of the ferrite magnets is $0.9 \mu\text{m}$. In the XMCD image of the Nd-Fe-B sintered magnets, grains that have undergone discrete magnetization reversal are mainly observed in magnetic fields of 0 T to -0.5 T . At -0.7 T , the adjacent grains of the discretely reversed grains reverse their magnetization and form a cluster of reversed grains as the external magnetic field strength decreases. It seems that the discretely reversed grains observed by XMCD relate to the continuous demagnetization observed in recoil curve properties by the MM [19].

Similar phenomena are observed in ferrite magnets, with the discrete magnetization reversal of grains observed from 0 T to -0.1 T . From -0.2 T , the neighboring grains of the discrete grains reverse their magnetization, and the reversed magnetization area then expands to the peripheral grains, forming a cluster of reversed grains, as in the Nd-Fe-B sintered magnets case.

As the external magnetic field strength decreases, these clusters of reversed grains grow, reaching coercivity at -1.1 T for the Nd-Fe-B sintered magnets and -0.36 T for the ferrite magnets. These results agree well with the conclusion of the demagnetization process obtained from the MM [21], [22], [23], [24], [25].

Figure 2 (a) and (b) shows the XMCD images of the Nd-Fe-B sintered magnets at -0.5 T and the ferrite magnets at -0.1 T , as well as the local magnetization curves and average magnetization curves of the Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets. In this figure, Grain A in Fig. 2 (a) and (b) shows the magnetization curve of the discrete reversed grains, and Grain B shows that of the adjacent grains. Grain C represents the other grains that do not belong to the cluster of grains at H_{cJ} . The magnetization curves of the "measurement area average" represent information from an area of $59.5 \times 60 \mu\text{m}^2$.

Figure 3 shows a comparison of the demagnetization curves of the MM and the average demagnetization curves from the XMCD, which correspond to the second quadrant of the "measurement area average" in Fig. 2 (a) and (b) for the Nd-Fe-B sintered magnet and the ferrite magnet, respectively. The demagnetization curves of the MM show a sharp rectangularity caused by the correction of the self-demagnetization field, and H_k , which is the magnetic field whose J is $0.9B_r$, is close to H_{cJ} . The demagnetization curves of the XMCD show a dull rectangularity caused by the self-demagnetization field. The surface of the XMCD observation is expected to receive a higher self-demagnetization field than the interior of the magnet. We notice that the

H_{cJ} s from the XMCD are consistently lower than those from the MM. The self-demagnetization field does not induce a lower H_{cJ} . Therefore, possible reasons for the lower H_{cJ} in the XMCD should be considered.

The maximum magnetic field sweep rate of the magnetic field was usually 8 T per 15 minutes in the XMCD experiment. When the magnetic field was close to the step point, the sweep speed was slowed to prevent overshoot. After the magnetic field was stabilized for a few minutes at the targeted magnetic field value, the XMCD scanning started. It is likely that the magnetic after-effect [31] occurred before the XMCD measurement started, causing the lower H_{cJ} . The MM of the magnetization curve was completed within several milliseconds. It is therefore not necessary to take into account the magnetic after-effect.

The XMCD signal is proportional to the magnetization as follows [32]:

$$\Delta\mu = \mu^+ - \mu^- \propto P_{circ} J_{iron} \cos \Phi \quad (1)$$

$\Delta\mu$ is the XMCD, μ^+ is the absorption of polarized light with +1 spin, μ^- is the absorption of polarized light with -1 spin, P_{circ} is the degree of circular photon polarization, J_{iron} is the magnetization of iron, and Φ is the angle between the direction of the incident X-ray beam and the direction of J_{iron} .

The magnetization (J) of the Nd-Fe-B sintered magnets is a sum of J_{iron} and the magnetization of Nd (J_{Nd}). However, during the XMCD measurement, J_{iron} and J_{Nd} do not change, and we could use J instead of J_{iron} in Eq. (5). The J of the MM is also proportional to the XMCD ($\Delta\mu$).

The self-demagnetization field is expressed by the equation

$$H_{ex} = H_{eff} + NJ \quad (2)$$

H_{ex} is the external or applied magnetic field, H_{eff} is the effective magnetic field, and N is the self-demagnetization factor. From this equation, it can be seen that the self-demagnetization factor affects the shape of the demagnetization curve. For the average demagnetization curve, the dull rectangularity is caused by the self-demagnetization field on the surface. However, the H_{ex} is equal to the H_{eff} at $J = 0$, which corresponds to H_{cJ} ,

It can be speculated that the reason why XMCD H_{cJ} values are lower than those of the MM is the magnetic after-effect originating from the decrease in J . When the sweep speed of the magnetic field is very low or the magnetic field is held at a definite value, the magnetic after-effect cannot be neglected and affects H_{cJ} .

The following equation represents the magnetic after-effect [33], [34]:

$$\Delta J = J_t - J_l = \chi_{irr} S_v \ln(t) \quad (3)$$

ΔJ is the magnetization change caused by the magnetic after-effect. J_t is the magnetization at t seconds after the start of the measurement. J_l is the magnetization of the starting point of the measurement. χ_{irr} is the irreversible susceptibility. S_v is the magnetic viscosity and t is the time measured in seconds.

In the demagnetization curve, the susceptibility at H is conventionally represented by $dJ(H)/dH = \chi_{tot} = \chi_{rev} + \chi_{irr}$. The quantities χ_{tot} , χ_{rev} and χ_{irr} are the total susceptibility, the reversible susceptibility, and the irreversible susceptibility. Generally, χ_{rev} and χ_{irr} are challenging to separate independently from the demagnetization curve.

However, from the recoil curves of the Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets, it is seen that χ_{irr} is higher than χ_{rev} , and it is expected that $\chi_{irr} \gg \chi_{rev}$. Therefore, χ_{irr} [35] is represented by $dJ(H)/dH$ [16]. The magnetic viscosity S_v is represented by the following equation [33], [36].

$$S_v = k_B T / \mu_0 v_a J_s \quad (4)$$

k_B , T , μ_0 , v_a and J_s are the Boltzmann constant, temperature, permeability in a vacuum, activation volume, and saturation magnetization, respectively. However, S_v seems to be constant because the temperature does not change in the XMCD or MM, and the XMCD measurement started several minutes after the magnetic field stabilized. It seems that \ln

(t) is also constant. Therefore, ΔJ in Eq. (7) is proportional to χ_{irr} .

$dJ(H)/dH = \chi_{irr}$ is obtained from the MM demagnetization curve. We obtained the maximum ΔJ (ΔJ_{max}) from the maximum χ_{irr} ($\chi_{irr})_{max}$ for the MM demagnetization curve. Various ΔJ_{max} values at $(\chi_{irr})_{max}$ and N were applied to the MM demagnetization curve to determine whether the corrected demagnetization curve of the MM converged with the average XMCD demagnetization curve.

Figure 4 shows the overlapped XMCD and MM curves for the Nd-Fe-B sintered and ferrite magnets. In this figure, the demagnetization curves of the MM are corrected by the self-demagnetization field factor and the magnetic after-effect. At $(\chi_{irr})_{max}$, N and ΔJ_{max} are $N=0.635$ and $\Delta J_{max} = 0.4$ T for the Nd-Fe-B sintered magnet, and $N = 0.8$ and $\Delta J_{max} = 0.15$ T for the ferrite magnet. The results agree well. The H_{cJ} from the XMCD is slightly lower than that from the MM. This might be because in the XMCD, the maximum magnetic field of 4 T applied to the Nd-Fe-B magnets was not enough to magnetically saturate it. This field was 2.8 times larger than H_{cJ} , whereas the 2 T

maximum magnetization field for the ferrite magnets was 4.2 times H_{cJ} . This result shows that the average demagnetization curves from the XMCD include the effects of the self-demagnetization field and the magnetic after-effect. In addition, the self-demagnetization field affects the horizontal direction (H), and the magnetic after-effect affects the vertical direction (J). The information from XMCD reflects the properties of the bulk magnets.

Figure 5(a) and (b) shows the demagnetization curves after the self-demagnetization field correction, measured from the MM, for the Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets. The calculated maximum magnetic field (H) observed by XMCD for discrete reversed grains in Fig. 5(a) and (b) is corrected using Eq. (6) with $N = 0.635$ for the Nd-Fe-B sintered magnet and $N = 0.8$ for the ferrite magnet. In this figure, the maximum external magnetic fields of -0.5 T for the Nd-Fe-B sintered magnet and -0.1 T for the ferrite magnet in the discretely reversed grain areas are equivalent to the effective fields -1.30 T and -0.38 T after the demagnetization correction, which are close to the H_k values in the demagnetization curves of the MM.

4. CONCLUSION

The demagnetization processes of Nd-Fe-B sintered and ferrite magnets have been investigated using XMCD. A similar magnetization reversal process was observed in both magnets. In a weak external magnetic field range, from 0 T to -0.5 T for the Nd-Fe-B sintered magnet and from 0 T to -0.1 T for the ferrite magnet, the magnetization of the grains is reversed discretely. After the external magnetic fields decrease from -0.5 T for the Nd-Fe-B sintered magnet and -0.1 T for the ferrite magnet, the grains adjacent to the reversed grains reverse and form a cluster of reversed grains, and the cluster grows as the external field strength decreases further. Coercivity is then reached at -1.1 T for the Nd-Fe-B sintered magnet and -0.35 T for the ferrite magnet. These results obtained from XMCD show that minor demagnetization occurs in the low external field area. These phenomena are the same as results observed in the recoil curve properties by MM [19]. The H_{cJ} determined from the growth of the cluster of reversed grains agrees well with the expectation from the results of the MM [21], [22], [23], [24], [25].

When the average demagnetization curves from the XMCD are compared with those

from the MM, the rectangularity seen in the XMCD is lower than that of the MM. The coercivities from the XMCD are also lower than those of the MM. However, when considering the self-demagnetization factor and the magnetic after-effect in the XMCD observation process, the average demagnetization curves of the XMCD and the demagnetization curves of the MM agree well with each other. These results imply that the information from the XMCD reflects the bulk data of the MM.

The demagnetization field correction gives effective fields of -1.30 T for the Nd-Fe-B sintered magnet and -0.38 T for the ferrite magnet. It is also noted that the maximum corrected demagnetization field observed in the discretely reversed grains in the XMCD is close to the H_k in the demagnetization curves from the MM.

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 No. JPMJSK 1617, and in part by the Japan Society for the Promotion of Sciences (JSPS) Grant-Aid for Scientific Research (KAKENHI) under Grant No. 17K06781. We thank Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. and TDK Corporation for providing magnet samples. The synchrotron radiation experiments were performed at the BL25SU of SPring-8 with the approval of the Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI) (Proposal No. 2017A1008, 2018A1010, and 2019B1153). The XMCD mapping technique used in this work was developed by the Elements Strategy Initiative Center for Magnetic Materials (ESICMM) project with Grant No. JPMXP0112101004 through the Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology (MEXT). We thank Edanz (<https://jp.edanz.com/ac>) for editing a draft of this manuscript.

References

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura: New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe, J Appl Phys. 55 (1984) 2083–2087. <https://doi.org/10.1063/1.333572>

- 2) T. Taguchi, Y. Minachi, K. Masuzawa, H. Nishio: High performance SrLaCo-ferrite magnets with M-structure, In Proceedings of the Eight International Conference on Ferrites (ICF8), Kyoto, Japan, (2000) pp. 405-409
- 3) Y. Kobayashi, S. Hosokawa, E. Oda, S. Toyota: Magnetic properties and composition of Ca-La-Co M-type ferrites, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy 55 (2008) 541-546. <https://doi.org/10.2497/jjspm.55.541>
- 4) H. Nakamura, K. Hirota, K. Shima, T. Minowa, M. Honshima: Magnetic Properties of extremely small Nd-Fe-B sintered magnets, IEEE Trans. Magn. 41 (2005) 3844-3846. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2005.854874>
- 5) K. Nakajima, T. Yamazaki: Japan Patent (2015) 5767788
- 6) Y. Matsuura, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, K. Osamura: Phase diagram of the Nd-Fe-B ternary system, Jpn. J. Appl. Phys. (1985) L635-637. <https://doi.org/10.1143/JJAP.24.L635>
- 7) M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, Y. Matsuura: Nd-Fe-B Permanent Magnet Materials, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) 785 – 800. <https://doi.org/10.1143/JJAP.26.785>
- 8) Y. Matsuura: Recent development of Nd-Fe-B sintered magnets and their applications, J. Magn. Mater. 303 (2006) 344-347. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.01.171>
- 9) D. Harimoto, Y. Matsuura, S. Hosokawa: Effect of the grain alignment of Nd-Fe-B sintered magnets on the coercive force, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 53 (2006) 282-284. <https://doi.org/10.2497/jjspm.53.282>
- 10) D. Harimoto, Y. Matsuura: Development of high-performance Nd-Fe-B sintered magnets, Hitachi Metals Technical Review, 23 (2007) 69-72. <http://dl.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/8710287>
- 11) Y. Matsuura: The 22nd International Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications Nagasaki, (2012) 147-150.
- 12) Y. Matsuura, R. Ishii, J. Hoshijima: Relation between Nd₂Fe₁₄B grain alignment and coercive force decrease ratio in NdFeB sintered magnets, J. Magn. Mater, 336 (2013) 88-92. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.02.019>
- 13) N. Kitai, Y. Matsuura, M. Natsumeda, J. Hoshijima: Relation between Nd₂Fe₁₄B grain alignment and coercive force change ratio in NdFeB sintered

- magnets, Hitachi Metals, Technical Review, 30 (2014) 20-27.
<http://dl.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/10365254>
- 14) N. Kitai, Y. Matsuura, R. Ishii, M. Natsumeda, and J. Hoshijima: Relation Between Nd₂Fe₁₄B Grain Alignment and Coercive Force Change Ratio in NdFeB Sintered Magnets, J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy 61(3), 117-121 (2014). <https://doi.org/10.2497/jjspm.61.117>
- 15) H. Kronmuller, K.-D. Dust, G. Martineck: Angular dependence of the coercive field in sintered Fe₇₇Nd₁₅B₈ magnets, J. Magn. Magn. Mater. 69, (1987) 149–157. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(87\)90111-9](https://doi.org/10.1016/0304-8853(87)90111-9)
- 16) D. Givord, P. Tenaud, T. Viadieu: Angular dependence of coercivity in sintered magnets, J. Magn. Magn. Mater., 72 (1988) 247-252. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(88\)90218-1](https://doi.org/10.1016/0304-8853(88)90218-1)
- 17) D. Givord, M. Rossignol, V.M.T.S. Barthem, The physics of coercivity, J. Magn. Magn. Mater. 258-259 (2003) 1-5. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00988-5](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00988-5)
- 18) F. Cebollada, M. F. Rossignol, D. Givord, V. Villas-Boas, J. M. Gonzales, Angular dependence of coercivity in Nd-Fe-B sintered magnets: Proof that coherent rotation is not involved, Phys. Rev. B, 52 (1995) 13511-13518. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.1351>
- 19) 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. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.07.022>
- 20) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima, K. Hono, Grain boundary and interface chemistry of an Nd-Fe-B-based sintered magnets, Acta Mater, 60 (2012) 819-830. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.10.043>
- 21) Y. Matsuura, T. Nakamura, K. Sumitani, K. Kajiwara, R. Tamura, Angular dependence of coercivity derived from alignment dependence of coercivity in Nd-Fe-B sintered magnets, AIP Advances, 8 (2018) 015226. <https://doi.org/10.1063/1.4985740>
- 22) Y. Matsuura, Coercivity mechanism of SrO•6Fe₂O₃ ferrite magnets, IEEE Trans. Magn. 54 (2018) 2101405. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2018.2835481>
- 23) Y. Matsuura, T. Nakamura, K. Ishigami, K. Kajiwara, K. Sumitani, R. Tamura, M. Nagae, K. Osamura, Coercivity mechanism of Ga-doped Nd-Fe-B sintered

- magnets, IEEE Trans. 55, 5100606 (2019).
Magn., <https://doi.org/10.1109/TMAG.2019.2940205>
- 24) 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.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.09.003>
- 25) 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. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.03.007>
- 26) D. Elbaz, D. Givord, S. Hirosawa, F. P. Missell, M. F. Rossignol, V. Villas-Boas: Angular dependence of coercivity in sintered NdFeB magnets, J. Appl. Phys., 69 (1991) 5492- 5494. <https://doi.org/10.1063/1.347977>
- 27) 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 field, J. Synchrotron. Radiat., 25 (2018)1444. <https://doi.org/10.1107/S1600577518009177>
- 28) D. Billington, K. Toyoki, H. Okazaki, Y. Kotani, T. Fukagawa, T. Nishiuchi, S. Hirosawa, T. Nakamura: Unmasking interior magnetic domain structure and evolution in Nd-Fe-B sintered magnets through high-field magnetic imaging of fractured surface, Physical Review Materials, 2 (2018) 104413. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.104413>
- 29) Akira Yasui, Tetsuya Nakamura, Yoshinori Kotani, Tomoki Fukagawa, Takeshi Nishiuchi, and Satoshi Hirosawa, Temperature dependence of post-sintered annealing on magnetic properties of intergranular phase in Nd-Fe-B permanent magnet, Journal of Applied Physics 117, 17B313 (2015).
<https://doi.org/10.1063/1.4916938>
- 30) Bradley H. Frazer, Benjamin Gilbert, Brandon R. Sonderegger, and Gelsomina De Stasio, The probing depth of total electron yield in the sub-keV range: TEY-XAS and X-PEEM, Surface Science 537(1-3) (2003) 161-167.
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00613-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00613-7)

- 31) R. Street, J. C. Woolley, A study of magnetic viscosity, *Proc. Phys.* 62A (1949) 562. <https://doi.org/10.1088/0370-1298/62/9/303>
- 32) J. Stohr, H. C. Siegmann, *Magnetism from fundamental to nanoscale dynamics*, Springer (Springer Series Solid-State Sciences 152) (2006). <https://doi.org/10.1007/978-3-540-30283-4>
- 33) E. P. Wohlfarth, The coefficient of magnetic viscosity, *J. Phys. F*, 14 (1984) L155
- 34) P. Gaunt, Magnetic viscosity and thermal activation energy, *J. Appl. Phys.*, 59 (1986) 4129. <https://doi.org/10.1063/1.336671>
- 35) M. Emura, D. R. Cornero, E. P. Missell, Reversible and irreversible magnetization in hybrid magnets, *J. Appl. Phys.*, 87 (2000) 1387–1394. <https://doi.org/10.1063/1.372025>
- 36) D. Givord, P. Tenaud, T. Viadieu, Coercivity mechanism in ferrite and rare earth transition metal sintered magnets (SmCo₅, Nd-Fe-B), *IEEE Trans. Mag.*, 24 (1988) 1921. <https://doi.org/10.1109/20.11646>

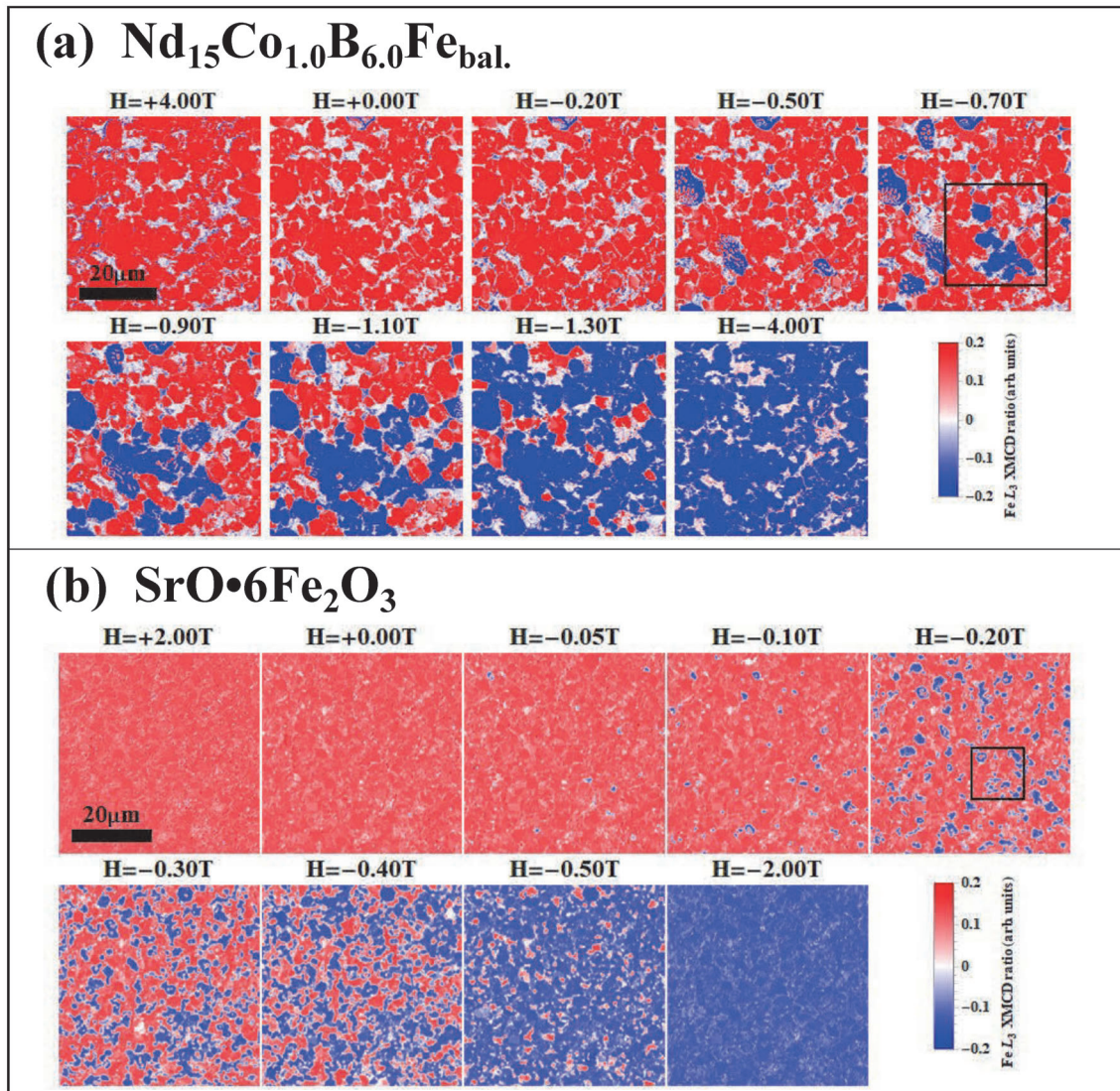


Fig. 1 (a), (b) XMCD images of various demagnetization fields for Nd-Fe-B sintered magnets and ferrite magnets. The red area shows the magnetized state and the blue area shows the magnetization reversal state.

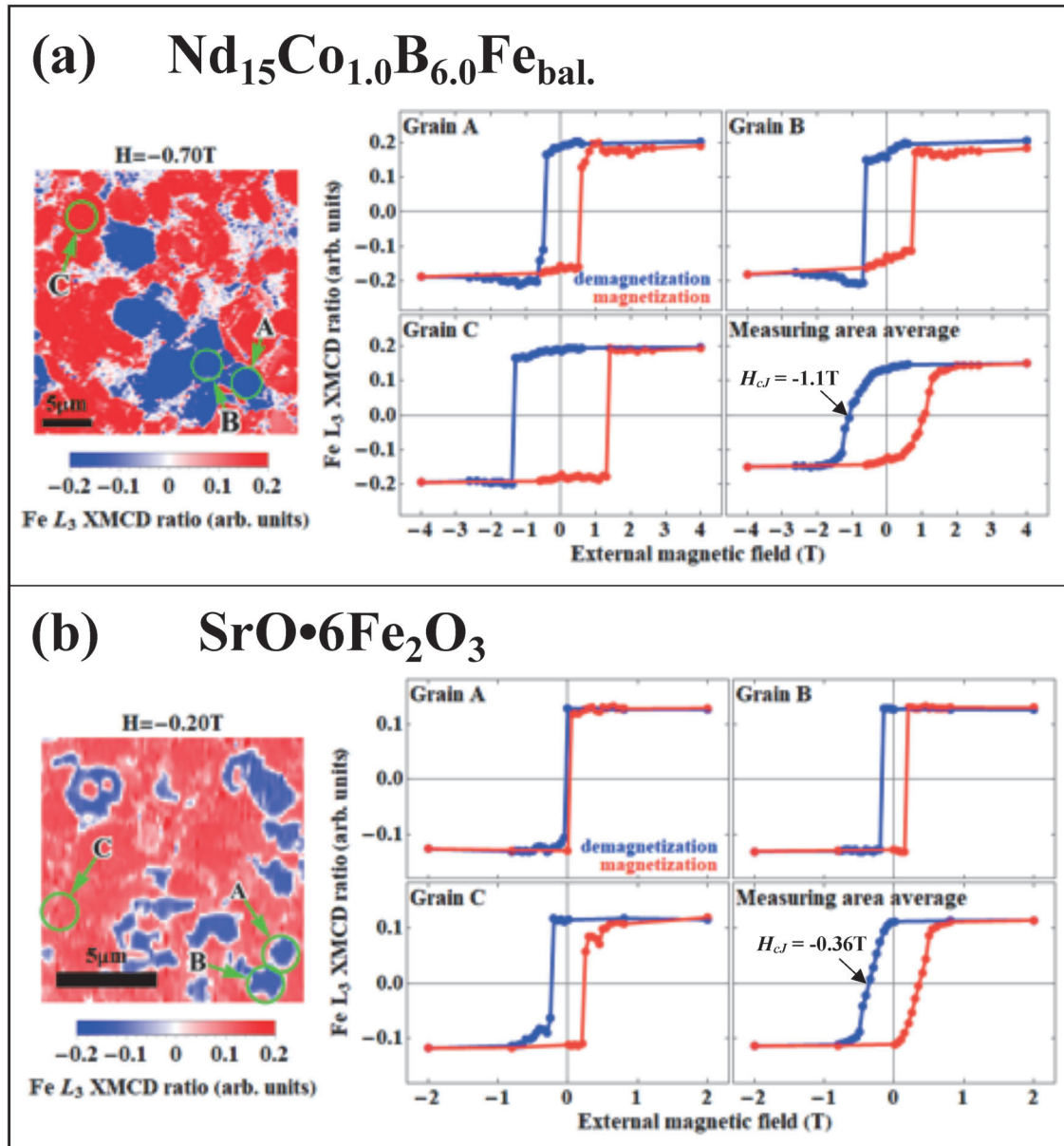


Fig. 2 (a), (b) XMCD images at -0.70 T for the Nd-Fe-B sintered magnets and at -0.2 T for the ferrite magnets. The local magnetizations of Grains A, B, and C are shown on the right-hand side. From the average magnetization curves, the coercivities of the Nd-Fe-B sintered magnets and the ferrite magnets are seen to be 1.1 T and 0.35 T , respectively.

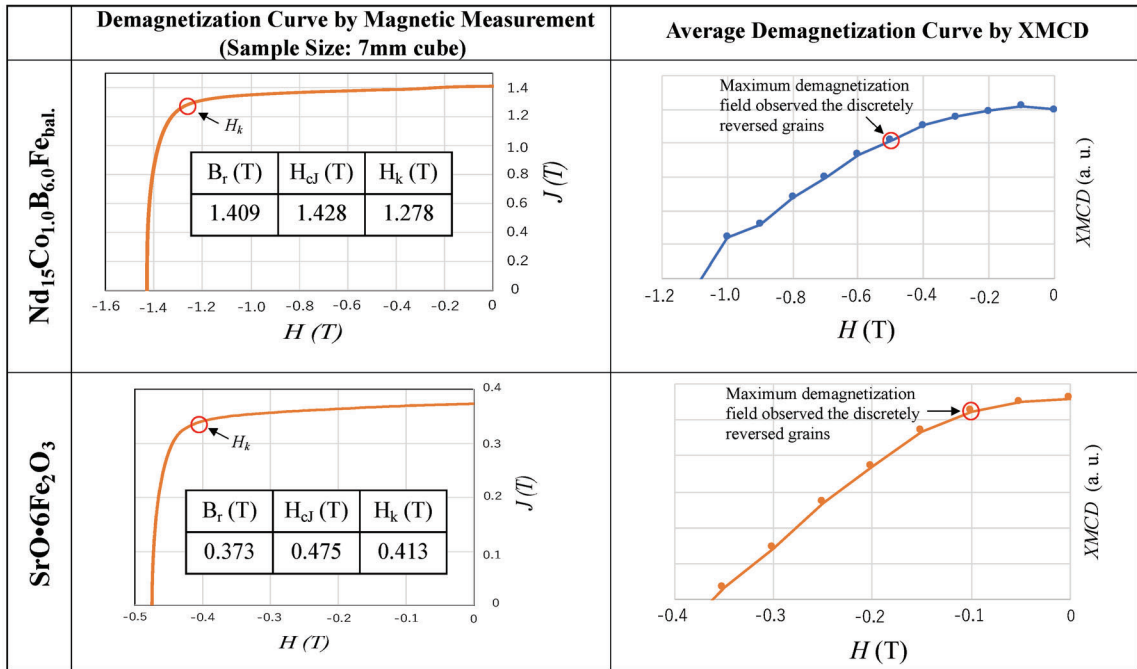


Fig. 3 A comparison between the demagnetization curve after the self-demagnetization field correction which is measured by the MM and the average demagnetization curve from the XMCD for the Nd-Fe-B sintered and ferrite magnets. The circles in the demagnetization curves of the pulse field magnetometer show the H_k values, and the circles in the average demagnetization curves of the XMCD show the maximum demagnetization field strengths of the discretely reversed grains from the XMCD images.

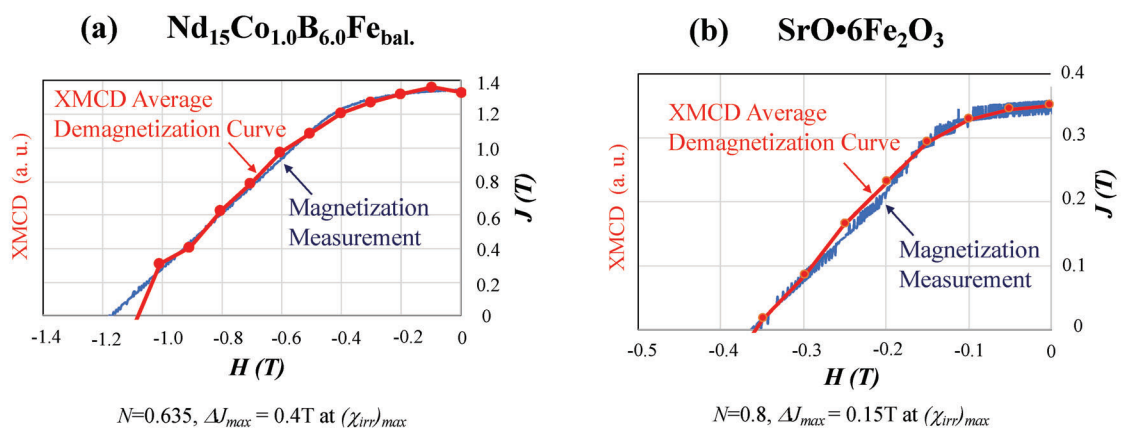


Fig. 4 (a), (b) The average demagnetization curves of the XMCD overlapped with the demagnetization curves from the MM. The demagnetization curves of the MM are corrected by the demagnetization field factor (N) and the maximum magnetic

after-effect (χ_{irr})_{max}.

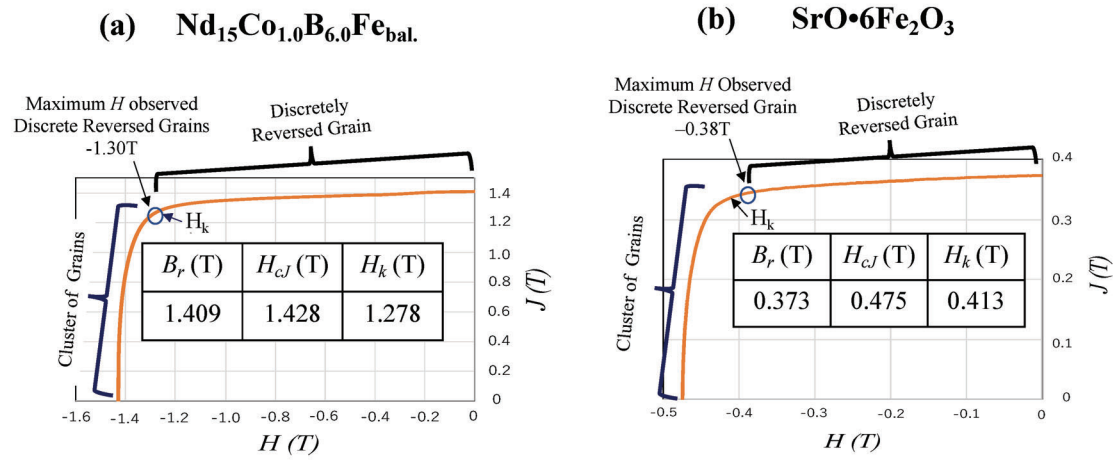


Fig. 5 (a), (b) The demagnetization curves after the self-demagnetization field correction measured by the MM. The calculated maximum magnetic field (H) observed discrete reversed grain by XMCD is calculated by Eq. (6) using $N = 0.635$ for Nd-Fe-B sintered magnet and $N = 0.8$ for ferrite magnet.

Nd-Fe-B 焼結磁石およびフェライト磁石の磁気測定および軟 X 線磁気円二色性顕微鏡から導かれる磁化反転メカニズム

松浦 裕 (公益財団法人 応用科学研究所)

Demagnetization mechanism of Nd-Fe-B sintered and ferrite magnets derived from the magnetization measurement and the soft X-ray magnetic circular dichroism microscopy
Yutaka Matsuura* (Research Institute for Applied Sciences)

The magnetization reversal mechanism of Nd-Fe-B sintered and ferrite magnets was investigated using magnetic measurements and soft x-ray magnetic circular dichroism microscopy. In magnetization reversal, discrete reversals of crystal grains occur first in the demagnetized field region, which is lower than the coercivity. In the next step, clusters of reversed grains are formed by the reversal in the crystal grains around the discrete reversed grains. For highly aligned magnets, the size of the clusters at the coercivity increases with decreasing temperature. It also varies with their composition. The alignment dependence and angular dependence of the coercivity vary with the size of the clusters. The size of the clusters depends on the number of discrete magnetization reversal grains that occur in a demagnetizing field lower than the coercivity. That is, if the number of discrete reversal grains is large, the cluster size is small, and conversely, if the number of discrete reversal grains is small, the cluster size is estimated to be large.

キーワード : Nd-Fe-B 磁石, フェライト磁石 2, 磁化反転メカニズム 3, 保磁力メカニズム 4, 配向度 5, 保磁力角度依存性 6,
(Nd-Fe-B magnet, ferrite magnet2, demagnetization process3, coercivity mechanism4, alignment5, angular dependence6)

1. はじめに

Nd-Fe-B 焼結磁石が発明されて 40 年が経過した。⁽¹⁾ その間この磁石の特性は改良され、生産量も大きく伸びてきている。特に最近では温暖化ガスとりわけ CO₂ の排出を抑えるため電気自動車(EV)やハイブリッド自動車 (HEV) の駆動モータや自動車の電動化に伴う自動車用補機モータへの応用が拡大している。また家電製品省エネルギー化、とりわけエアコン用コンプレッサーモータへの需要は拡大してきている。フェライト磁石は、その資源が豊富であること、および原料が酸化物であることから製造方法が希土類磁石に比べて簡単であることから自動車用補機に多く使われている。これら磁石は今後も現代社会を支えるキーとなる材料として需要は拡大するものと考えられる。

これら材料に対する特性改良への期待、特に保磁力(H_{cJ})改善への要求、は高まっている。これまで H_{cJ} の改善は Nd の一部を希少金属である Dy や Tb 等の重希土類 (HRE) に置き換えることで実現されてきたが、この方法では EV や HEV の駆動用モータに使われる場合は多量の HRE を必要とするため資源的な制約が発生することから、近年では HRE を後から磁石内に拡散させることにより高 H_{cJ} と高残留磁束密度(B_r)を実現させる方法が使われるようになって

きている。⁽²⁾

しかし、今後更なる磁石特性の向上や希少金属である HRE を使わない省資源化を図るためには、これら磁石の磁化反転プロセスおよび保磁力発生メカニズムを解明することが重要であると思われる。

これまで、この磁石の保磁力メカニズムは Nd-Fe-B 焼結磁石の主相である Nd₂Fe₁₄B 結晶は単結晶に近く粒内に磁壁を止める機構を持たないことや、三元状態図⁽³⁾から主相結晶粒を取り巻いている Nd-rich 相が非磁性と考えられていたことから、Nd₂Fe₁₄B 結晶粒界の磁気異方性の弱いところで磁化反転の芽が発生し結晶全体に磁化反転が起こるニュークリエーションモデルが提唱された。^{(4),(5)} その中でも結晶全体の磁化が一斉に回転することで磁化反転する Stoner-Wohlfarth モデルをベースとした考えと、粒界で磁化反転の芽が発生した後、磁壁を形成し磁壁移動により結晶全体の磁化反転が進むとする考えがあり 2010 年代の初めまで議論が続いていた。

これらの保磁力モデルを検証する方法として H_{cJ} の角度依存性が用いられてきたが、Nd-Fe-B 焼結磁石やフェライト磁石の H_{cJ} の角度依存性は両モデルからの乖離が大きくどちらのメカニズムが働いているのかについては明確ではない。

モータ等の電子機器を小型にするためには永久磁石の磁束密度を上げることが重要であり、そのためには①Nd-Fe-B焼結磁石の組成を主相化合物のNd₂Fe₁₄Bに近づけること、および②主相結晶粒の配向を出来る限り揃えることが重要である。①の場合Nd-rich相が無くなる組成領域ではH_{cJ}が消失する。我々はNd-Fe-B磁石の残留磁束密度(B_r)を極限にまで上げることが目的に組成をNd₂Fe₁₄Bに近づけ、結晶配向度(α)を向上する試みを行い474kJ/m³(59.5MGOe)を達成した。⁽⁶⁾しかし、αを上げるとH_{cJ}は等方性磁石より減少することが明らかとなった。特にαの高い領域(α>0.95)でH_{cJ}は急激に減少し、この領域を完全配向(α=1)に外挿した値は等方性磁石の70%になることを見出した。このH_{cJ}の配向度依存性は磁化の一斉回転では説明できない。ところが磁壁移動で磁化反転しているとするとα=1のH_{cJ}は等方性磁石の1/√2≈0.7となり配向度依存性から得られた値とよく合うことが分かった。この配向度依存性はNd-Fe-B焼結磁石だけでなくフェライト磁石でも確かめられている。⁽⁷⁾したがって、これら磁石のH_{cJ}は磁化の一斉回転ではなく、磁壁移動で決定されていると推定される。

ここでは、リコイルカーブ特性、H_{cJ}の配向度依存性と角度依存性および軟X線磁気円二色性(XMCD)顕微鏡観察の結果を基に、これら磁石の磁化反転過程のメカニズムについて調べた結果を報告する。

2. Nd-Fe-B磁石およびフェライト磁石の磁化反転過程

(2.1) リコイルカーブ特性について

これまでNd-Fe-B磁石の磁化反転過程はH_{cJ}近傍でニュークリエーションにより磁化反転の芽が発生すると一気に磁化反転すると考えられており、H_{cJ}より低い減磁界領域で磁化反転することは考えられていなかった。したがって、H_{cJ}が磁壁移動で決定されるとすると、磁壁または磁石の何処にあるのか、磁壁または磁化反転は減磁界の何処で発生するのかが問題になってくる。図1は磁気磁束計で測定したH_{cJ}の異なるNd(Dy)-Fe-B焼結磁石の減磁曲線を示している。1200kA/m以上の減磁界で鏡像効果による減磁曲線の曲がりが見られるものの、良好な角型性を示している。図2(a), (b), (c)はこれら磁石についてH_{cJ}より低い減磁界領域でNd-Fe-B焼結磁石のリコイルカーブを示している。⁽⁸⁾図から分かるように、いずれの磁石でもH_{cJ}より低い減磁界領域で僅かな減磁が連続的に起こっていることが確かめられた。リコイルカーブに見られるこの減磁は、加工劣化により磁石表面に起こる減磁とは異なるものであり、磁石内部を含め磁石全体で起こっていると推定される。したがって、Nd-Fe-B焼結磁石ではH_{cJ}より低い減磁界で磁壁あるいは

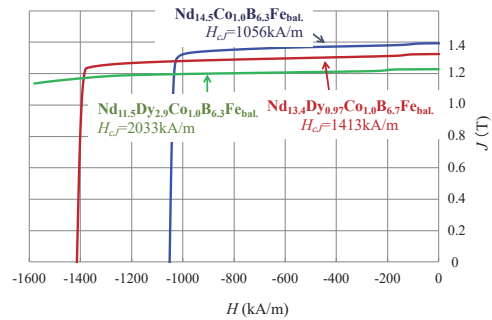


図1 (Nd, Dy)-Fe-B焼結磁石の減磁曲線

Fig. 1. Demagnetization curve of (Nd, Dy)-Fe-B sintered magnets

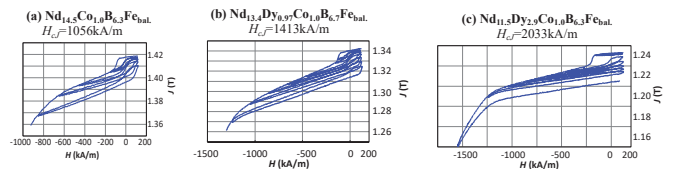


図2 (a), (b), (c) (Nd, Dy)-Fe-B焼結磁石のリコイルカーブ

Fig. 2 (a), (b), (c) Recoil curve of (Nd, Dy)-Fe-B sintered magnets

逆磁区が磁石内に発生しているものと思われる。

(2.2) 保磁力の配向度依存性

H_{cJ}の配向度依存性は磁壁移動で決定されることが分かったが、全ての粒子が独立に磁壁移動(1/cosθ)で磁化反転すると仮定した場合、測定で得られた配向度依存性を再現できるのか否かについては確認する必要がある。

計算はαおよび等方性磁石からの保磁力変化率(β)を以下の式より求め測定結果と比較した。

$$\alpha = B_r / J_s = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} P(\theta) \sin 2\theta d\theta \quad (1)$$

$$J = \frac{1}{2} J_s \left(\int_{\theta_1}^{2\pi} P(\theta) \sin 2\theta d\theta - \int_0^{\theta_1} P(\theta) \sin 2\theta d\theta \right) = 0 \quad (2)$$

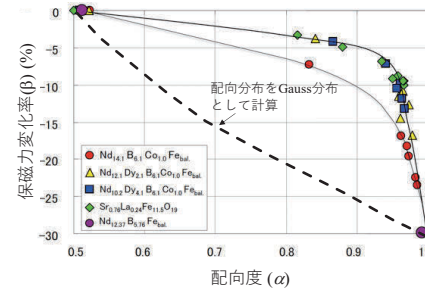


図3 保磁力変化率の配向度依存性計算値と実測値の比較

Fig. 3. Comparison of alignment dependence of H_{cJ} between the measurement data and the calculation results

$$\beta(\%) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\cos\theta_1}} - 1 \right) \times 100 \quad (3)$$

ここで $P(\theta)$ は配向分布 (ガウス分布) を示す。式(2)は $J=0$ を H_{cJ} とし、第1項は磁化状態、第2項は磁化反転した領域を示す。 θ_1 は磁化反転領域角度と定義した。(8)

図3は保磁力変化率の配向度依存性を計算値と比較したものである。図から分かるように計算値は測定から得られた依存性と大きな乖離を示している。このことは磁石内では全ての粒子が独立に磁壁移動している訳ではなく、 H_{cJ} では磁化反転粒子の集団 (クラスター) を作り磁化反転していると考えられる。

〈2・3〉 H_{cJ} の配向度依存性と角度依存性の温度変化

次に H_{cJ} の配向度依存性と角度依存性の温度変化について調べた。図4 (a), (b) は Nd-Fe-B 焼結磁石の H_{cJ} の配向度依存性と角度依存性の温度変化を示している。図4 (a) の破線は式(1), (2), (3) から求めた配向度依存性を示している。(9) 温度の上昇と共に配向度依存性および角度依存性共に全ての粒子が独立に磁壁移動で磁化反転するとして計算から求めた破線に近づくことを示している。同様に角度依存性は図4 (b) に示すように $1/\cos\theta$ に近づいて行くことが分かる。この H_{cJ} の配向度依存性と角度依存性の温度変化から、両者は

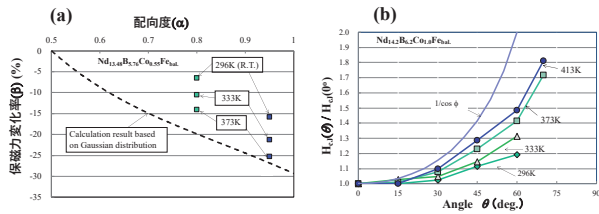


図4 (a), (b) Nd-Fe-B 焼結磁石の H_{cJ} の変化率および角度依存性の温度変化

Fig. 4. (a), (b) Alignment and angular dependence of H_{cJ} of Nd-Fe-B sintered magnets in various temperature

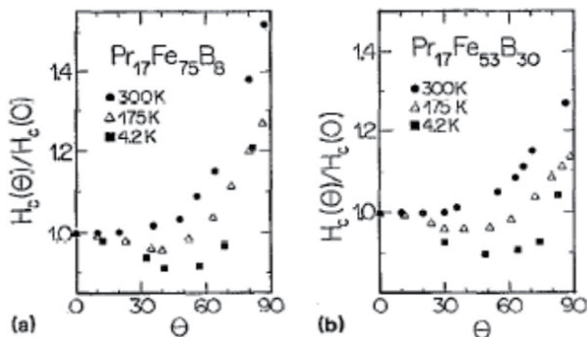


図5 (a), (b) Elvas らの $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ および $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$ の H_{cJ} の角度依存性⁽¹⁰⁾

Fig. 5 (a), (b) Angular dependence of coercivity of $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ and $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$ by Elvas et al. ⁽¹⁰⁾

“Reproduced from [FULL CITATION], with the permission of AIP Publishing.”

お互いに相関があることを示しており、温度上昇と共に H_{cJ} における磁化反転結晶粒子集団 (クラスター) の大きさが小さくなることを示している。

室温より低い温度変化については Elvas らが Pr-Fe-B 焼結磁石の H_{cJ} の角度依存性について報告している。⁽¹⁰⁾ 図5に示すように室温では Nd-Fe-B 焼結磁石と良く似た角度依存性を示すが、低温では 0° から減少し 50° 以上の高角度で上昇するという、磁化一斉回転のような角度依存性を示す。Nd-Fe-B 焼結磁石では 130K 以下ではスピン再配列が起こり磁化方向は c 軸から傾くことから、低温でスピン再配列が起こらない Pr-Fe-B 焼結磁石が用いられたものと推定される。これらの結果は Nd-Fe-B、Pr-Fe-B 焼結磁石では温度の上昇とともに H_{cJ} におけるクラスターのサイズは小さくなることを示唆している。

〈2・4〉 磁石組成と H_{cJ} の配向度依存性および角度依存性の関係

H_{cJ} の配向度依存性および角度依存性の温度変化から両者には相関があり、温度上昇と共に H_{cJ} でのクラスターのサイズは小さくなることを示唆している。さらに両者の相関を調べるため、異なる組成の Nd-Fe-B 焼結磁石とフェライト磁石について H_{cJ} の配向度依存性と角度依存性について調べた。図6 (a), (b) に示す通り、温度依存性と同じく組成によって H_{cJ} の配向度依存性および角度依存性は異なっているが両者には明らかに相関があることが分かった。(11), (12) 配向度依存性は Nd-Fe-Co-B、Nd-Dy-Fe-Co-B、フェライ

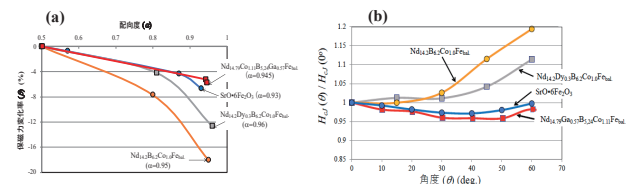


図6 (a), (b) Nd-Fe-Co-B、Nd-Dy-Fe-Co-B、フェライト磁石および Ga 添加 Nd-Fe-Co-B 磁石の H_{cJ} の変化率および角度依存性

Fig. 6 (a), (b) Alignment and angular dependence of H_{cJ} in various Nd-Fe-B sintered and ferrite magnets

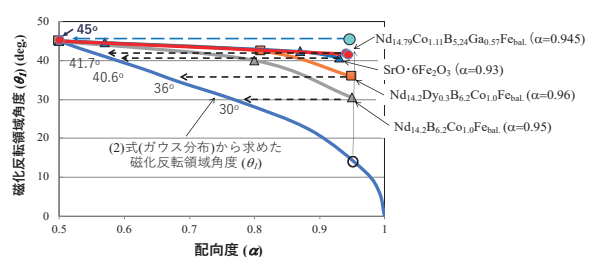


図7 各種磁石の磁化反転領域角度 (θ)

Fig. 7. Magnetization reverse area (θ) for various magnets

ト、Ga 添加 Nd-Fe-B の順に等方性磁石からの H_{cJ} の変化率は小さくなる。一方、 H_{cJ} の角度依存性の変化も、この順に小さくなり、特にフェライト磁石および Ga 添加 Nd-Fe-B 焼結磁石およびフェライト磁石では 0° から一旦減少し 50° 付近から増加する。この角度依存性は一見すると Stoner-Wohlfarth モデルに見られる磁化一斉回転のように見えるが、配向度依存性は等方性磁石から低下しており、これら磁石においても H_{cJ} は磁壁移動で決定されている。これを (2・3) の配向度依存性と角度依存性の温度変化から類推すると Nd-Fe-Co-B から Ga 添加 Nd-Fe-B に向かうに連れクラスターサイズが大きくなることを示している。

この配向度依存性を用い配向磁石の θ_I を求めるため、式(3)を以下のように変形した。

$$\theta_I = \frac{1}{\sqrt{2(\frac{\beta}{100}-1)}} \quad (4)$$

測定から得られた β を(4)式に入れ、式(2)の θ_I と測定から得られた θ_I を図 7 に示した。

図 7 から分かるように測定から得られた θ_I は全ての粒子が独立して磁壁移動 ($1/\cos \theta$) で磁化反転すると仮定して求めた値よりも大きくなっており、クラスター形成により、配向度が低い磁石の θ_I と同じ値を持っているように思われる。測定から得られた高い配向度を持つ磁石の θ_I はクラスターの

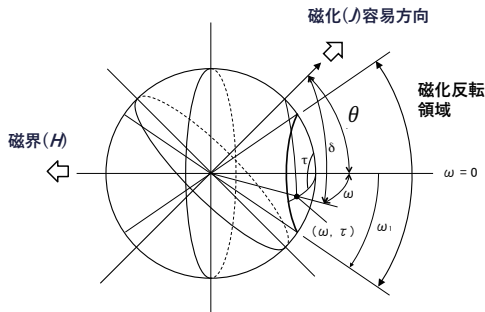


図 8 球面三角法による保磁力角度依存性

Fig. 8. Schematic drawing of spherical trigonometry for calculation of the angular dependence of H_{cJ}

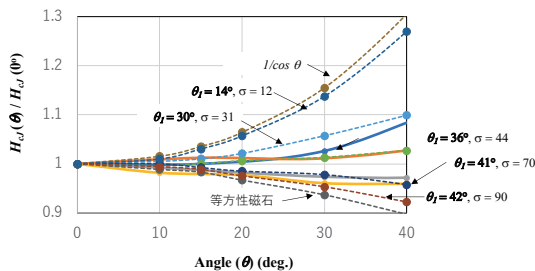


図 9 計算から求めた H_{cJ} の角度依存性 (破線) と実測値の比較

Fig. 9. Comparison between the angular dependence of H_{cJ} (dotted lines) and measurement results (solid lines)

きさと関係しており、 θ_I が大きくなるに従いクラスターサイズが大きくなることを示している。この図から等方性磁石では組成によらず θ_I は 45° となる。また H_{cJ} が磁壁移動で決定されているとすると、図7の青丸で示すように高い配向度を持つ磁石の θ_I の最大の値は 45° となることが推定される。

この図7から得られた θ_I に一致する低い配向度の配向分布を用い、図8に示す球面三角法を使って H_{cJ} の角度依存性を以下の式から求めた。

$$J = \frac{1}{8\pi} \int_{\omega_1}^{\pi} \int_0^{2\pi} Q(\omega, \tau) \sin 2\omega \, d\tau d\omega - \frac{1}{8\pi} \int_0^{\omega_1} \int_0^{2\pi} Q(\omega, \tau) \sin 2\omega \, d\tau d\omega = 0 \quad (5)$$

ここで $Q(\omega, \tau)$ は配向分布、 ω_1 は式(2)の θ_I と同じ磁化反転領域角度を表している。 H_{cJ} の角度依存性は式 (6) を用い求めた。

$$\frac{H_{cJ}(\theta \geq 0)}{H_{cJ}(\theta = 0)} = \frac{\cos \omega_1(\theta = 0)}{\cos \omega_1(\theta \geq 0)} \quad (6)$$

ここで求めた H_{cJ} の角度依存性は磁界と磁化が平行向である配向度依存性から求めており、 0° 近傍での変化については正しい情報を与えるものと考えられる。

図 9 は計算から求めた H_{cJ} の角度依存性と測定された角度依存性を示している。低角度側での H_{cJ} の角度依存性は実測した角度依存性の傾向を再現しているように思われる。特に θ_I の値が大きいフェライト磁石や Ga 系 Nd-Fe-B 焼結磁石では配向度が低い磁石のように振る舞っているとする、角度依存性は 0° から低下していたとしても H_{cJ} は磁壁移動で決まっているものと思われる。

それでは Elvas らの測定した Pr-Fe-B 磁石の低温、特に 4.2K における H_{cJ} の角度依存性は磁壁移動の限界である $\theta_I = 45^\circ$ で予想される角度依存性より、Stoner-Wohlfarth の曲線に近い振る舞いをするのかについては興味を持たれるところである。

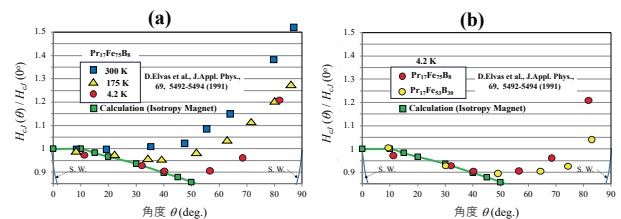


図 10 (a) $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ の保磁力角度依存性、等方性磁石保磁力角度依存性計算値 (緑線) および Stoner Wohlfarth (S.W.) モデル (青線)、(b) 4.2K における $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ および $\text{Pr}_{17}\text{B}_{30}\text{Fe}_{53}$ の保磁力角度依存性

Fig. 10 (a) Comparison of the angular dependence of $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ (at 300K, 175K, 4.2K), the calculation results of the angular dependence for isotropy magnets (green line) and the Stoner-Wohlfarth model (blue line), (b) Angular dependence of H_{cJ} for $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ and $\text{Pr}_{17}\text{B}_{30}\text{Fe}_{53}$

図 10 (a)は $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ の保磁力角度依存性の温度変化および図 10 (b) は Elvas らが測定した $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ 、 $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$ の 4.2K における H_{cJ} の角度依存性を抜き出し、計算から求めた H_{cJ} の等方性磁石 ($\theta_l = 45^\circ$) の角度依存性および Stoner-Wohlfarth モデル (青線) と比較した。図 10 (a)から $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ では室温では Nd-Fe-B 焼結磁石と良く似た角度依存性を示すが、175K, 4.2K では 0° から H_{cJ} は低下し一見したところ磁化一斉回転に見られるような挙動を示す。しかし、4.2 K の H_{cJ} の角度依存性は 40° まで計算で求めた等方性磁石の保磁力角依存性に沿って変化していることが分る。図 10 (b)は $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ 、 $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$ の 4.2K における H_{cJ} の角度依存性を示している。いずれの角度依存性も低角度側では等方性磁石の角度依存性に沿って変化しており、図 7 の $\theta_l \approx 45^\circ$ から予想される、角度依存性を示している。同様に等方性磁石では $\theta_l = 45^\circ$ となることが予想される。図 11 に計算から求めた等方性磁石の保磁力角度依存性と Nd-Fe-B 焼結磁石、フェライト磁石および Ga 添加 Nd-Fe-B 焼結磁石の保磁力角度依存性を示す。等方性磁石の保磁力角度依存性は 60° 付近まで計算と良く合っていることが確かめられた。

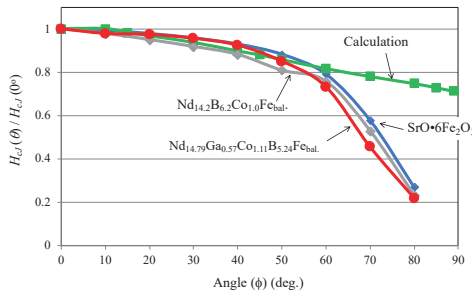


図 11 各種等方性磁石の保磁力角度依存性

Fig. 11. Angular dependence of H_{cJ} of isotropy magnets for various magnets

〈2・5〉 XMCD による減磁過程の観察

ここまで磁気測定を用い Nd-Fe-B 焼結磁石およびフェライト磁石の減磁過程について調査を行ってきた。この中で H_{cJ} より低い磁界において、微小な減磁が連続して起こっていることが観察された。また H_{cJ} ではクラスターを形成しており、クラスターの大きさは組成および測定温度により変化することも明らかとなった。

磁気測定で得られた結果について視覚的に確かめることは重要である。これら磁気測定の結果を視覚的に得られたデータと併せて考察を行い、減磁過程を俯瞰的に見ることにより矛盾のない描像を作ることができると考えられる。

この一つの方法として XMCD を用い Nd-Fe-B 焼結磁石およびフェライト磁石の減磁過程の観察を行った。

図 12 (a), (b)は XMCD を用い観察した $\text{Nd}_{15}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{6.0}\text{Fe}_{\text{bal}}$

および $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の減磁過程を示している。⁽¹³⁾ XMCD 観察から、Nd-Fe-B 焼結磁石およびフェライト磁石では、初めに H_{cJ} より低い減磁界領域で結晶粒の離散的な磁化反転が発生する。その後、Nd-Fe-B 焼結磁石では-0.7T およびフェライト磁石では-0.20T で離散的結晶粒の周りの結晶の磁化反転が起こり、クラスターが発生することが分かった。減磁界がさらに大きくなるとクラスターは成長し、 H_{cJ} に到

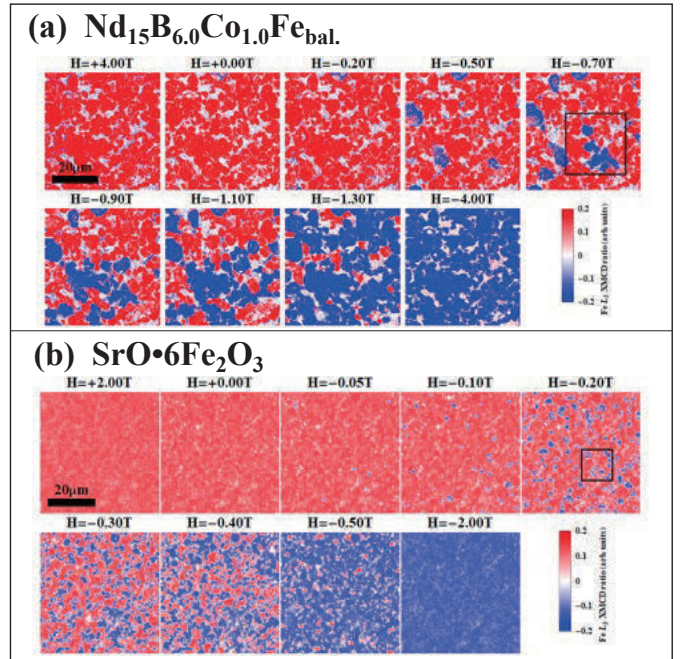


図 12 (a), (b) XMCD による $\text{Nd}_{15}\text{B}_{6.0}\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{\text{bal}}$ および $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の磁化反転過程観察

Fig. 12 (a), (b) Demagnetization process of $\text{Nd}_{15}\text{B}_{6.0}\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{\text{bal}}$ and $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ by X-ray magnetic circular dichroism (XMCD)

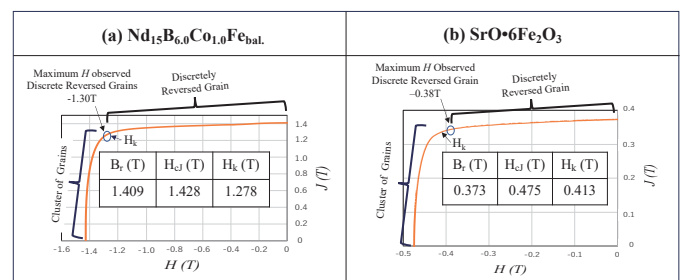

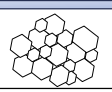

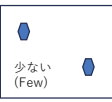
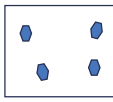
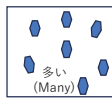
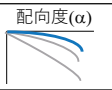
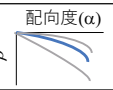
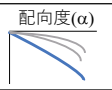
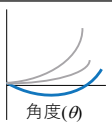
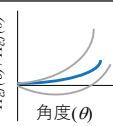
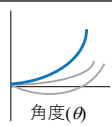


図 13 (a), (b) 磁気測定減磁曲線と XMCD で観察された磁化反転過程。結晶粒の離散的磁化反転が起こる磁界の最大値：Nd-Fe-B 焼結磁石 (反磁界補正前-0.5T、補正後-1.30T)、フェライト磁石 (反磁界補正前-0.10T、補正後-0.38T)

Fig. 13 (a), (b) Magnetic field area of discrete reversed grains and of the cluster with reversed grains observed by the X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) in $\text{Nd}_{15}\text{B}_{6.0}\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{\text{bal}}$ and $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$

表1 Nd-Fe-B 焼結磁石およびフェライト磁石の磁化反転メカニズムまとめ

Table 1. Summary of the magnetization reverse mechanism of Nd-Fe-B sintered and ferrite magnets

Nd(Pr)-Fe-B磁石 H_{cJ} 測定温度 (Temperature)	低 (Low)  高 (High)				
磁石組成 (Composition)	(Pr ₁₇ Fe ₇₅ B ₈) (Pr ₁₇ Fe ₅₃ B ₃₀) at 4.2K	Nd _{14.79} Ga _{0.57} B _{5.24} Co _{1.11} Fe _{bal.} at R.T.	SrO·6Fe ₂ O ₃ at R.T.	Nd _{14.2} Dy _{0.3} B _{6.2} Co _{1.0} Fe _{bal.} at R.T.	Nd _{14.2} B _{6.2} Co _{1.0} Fe _{bal.} at R.T.
磁化反転領域角度(θ) (Magnetization Reverse Area (θ))	(~ 45°)	41.7°	40.6°	36°	30°
H_{cJ} での磁化反転粒子集団 (クラスター)の大きさ (Cluster size)	大 (Large) 				小 (Small) 
クラスター発生前の 離散的磁化反転粒子数 (Number of discretely reverse grains before cluster formation)	 少ない (Few)				 多い (Many)
保磁力変化率(β) の配向度依存性 (Alignment dependence of H_{cJ})					
保磁力角度依存性 ($H_{cJ}(\theta) / H_{cJ}(0)$) (Angular dependence of H_{cJ})					

達する。Nd-Fe-B 焼結磁石およびフェライト磁石の XMCD による平均減磁曲線は磁石表面の反磁界および測定までの時間に磁気余効の影響を受けていることが推測される。これらの要因を補正すると、平均減磁曲線は反磁界を補正した磁気測定の減磁曲線に一致することから XMCD の測定は磁石内部の情報を反映しているものと推測される。⁽¹³⁾ また離散的な磁化反転が起こる最大の磁界は図 13 に示す通り、 B_r が 90% となる磁界(H_k) に近いことが分かった。

3. まとめ

これまでの Nd-Fe-B 焼結磁石およびフェライト磁石のリコイルカーブ特性、配向度依存性および角度依存性の磁気測定結果および XMCD 観察から得られた磁化反転のメカニズムを表 1 にまとめた。

高い配向度を持つ Nd-Fe-B 焼結磁石およびフェライト磁石の磁化反転過程は H_{cJ} より低い減界領域で結晶粒の離散的な磁化反転が発生したのち、 $H_k(0.9Br)$ となる磁界)近傍で磁化反転粒子のクラスターを形成する。クラスターは減磁界が大きくなるにつれ成長し H_{cJ} に到達する。 H_{cJ} でのクラスターの大きさは温度および組成により変化し、温度が低くなるとクラスターサイズは大きくなる。また室温でのクラスターサイズは組成によっても変化し、Nd-Fe-B、(Nd, Dy)-Fe-B、SrO·6Fe₂O₃、Ga 添加 Nd-Fe-B の順に大きくなる。図 15 に示すように、 H_{cJ} の配向度および角度依存性はクラスターサイズにより変化していると考えられる。このクラスターサイズを決定しているのは、 H_{cJ} より低い減磁界領域で発生する離散的に反転する粒子の単位体積当たりの

数に起因しているものと推定される。

文 献

- (1) M. Sagawa, S. Fijimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura, "New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe" Vol. 55, No. 6, 2083-2087 (1984)
- (2) H. Nakamura, K. Hirota, M. Shima, T. Minowa, M. Honshima, "Magnetic properties of extremely small Nd-Fe-B sintered magnets" IEEE Trans. Magn. Vol. 41, 3844 (2005)
- (3) Y. Matsuura, S. Hirotsawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, K. Osamura, "Phase diagram of the Nd-Fe-B Ternary System" Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 24, No. 8, L635-L637, (1985)
- (4) H. Kronmuller, K. D. Dust, G. Martinek, "Angular dependence of the coercive field Fe₇₇Nd₁₃B₈ magnets" J. Magn. Magn. Mater., Vol. 69, 149-157 (1987)
- (5) D. Givord, P. Tenaud, T. Viadieu, "Coercivity mechanism in ferrite and rare earth transition metal", Vol. 24, No. 2, 1921-1923 (1988)
- (6) 播本大祐、松浦裕、「超高性能 Nd-Fe-B 焼結磁石の開発」、日立金属技報, Vol. 23, 69-72 (2007)
- (7) 播本大祐、松浦裕、細川誠一、「Nd-Fe-B 磁石特性に及ぼす結晶配向の影響」 J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy Vol. 55, No.3 282-284 (2006)
- (8) Y. Matsuura, N. Kitai, R. Ishii, M. Natsumeda, J. Hoshijima, "Recoil properties and coercive force decrease ratio in Nd-Fe-B sintered magnets" J. Magn. Magn. Mater., Vol. 346, 113-117 (2013)
- (9) Y. Matsuura, N. Kitai, R. Ishii, M. Natsumeda, J. Hoshijima, F. Kuniyoshi, "Temperature properties of coercive force decrease ratio and angular dependence of coercive force in Nd-Fe-B sintered magnets" J. Magn. Magn. Mater. Vol. 398, 246-252 (2016)
- (10) D. Elvaz, D. Givord, S. Hirotsawa, F. P. Missell, M. F. Rossignol, V. Villas-Boss, "Angular dependence of coercivity in sintered RFeB magnets" J. Appl. Phys. Vol. 69, 5492-5494 (1991)
- (11) Y. Matsuura, T. Nakamura, K. Sumitani, K. Kajiwara, R. Tamura, K. Osamura, "Angular dependence of coercivity derived from alignment dependence of coercivity in Nd-Fe-B sintered magnets" AIP Advances, 8 (1): 015226, (2018)
- (12) Y. Matsuura, "Coercivity mechanism of SrO·6Fe₂O₃ ferrite magnets", IEEE Trans. Magn." 54 (11): 2101405 (2018)
- (13) Y. Matsuura, K. Ishigami, R. Tamura, T. Nakamura, "Demagnetization process of Nd-Fe-B sintered and ferrite magnets as demonstrated by soft X-ray magnetic circular dichroism microscopy" J. Magn. Magn. Mater., 579(7), 170854 (2023)

共同研究員による成果

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

配電系統に連系する太陽光発電や風力発電などの分散型電源の多くは直流出力である。このため、交流系統に連系するには系統電圧に同期した交流に変換する必要がある。同期方法として Phase-Locked Loop (PLL) を用いた方式が一般的に用いられている。また、インバータの出力電流制御を行う際に、PLL により得られた推定位相に基づき dq 変換を行う。しかし、系統電圧に高調波や不平衡を含む場合 PLL による位相推定が困難となる。そこで、本稿では複素係数フィルタ(Complex Coefficient Filter, CCF)を用いた PLL によるインバータの出力電流制御について検討し、実験により検証を行う。

2. 成果

正相成分および逆相成分検出系の構成図を Fig.1 に示す。三相交流電圧の正相成分は+60 Hz を通過する複素係数フィルタにより得られる。正相成分を用いて PLL により推定された位相+ θ で dq 変換を行うことで正相成分の d 軸成分 x_{d+} および q 軸成分 x_{q+} を検出できる。同様に、逆相成分は-60Hz を通過する複素係数フィルタにより得られる。これを正相に対する PLL の位相を反転させた- θ で dq 変換を行うことで逆相成分の d 軸成分 x_{d-} および q 軸成分 x_{q-} を検出できる。系統電圧が不平衡の場合、インバータが正相電圧のみを出力しただけでは逆相電流が出力される。インバータ出力電流逆相補償の構成図を Fig.2 に示す。インバータ出力電流の逆相成分を 0 とするために、インバータ出力逆相電流指令値 i_{d-}, i_{q-} を 0 とし電流制御を行う。インバータ出力電圧指令値 v_{α}, v_{β} に逆相成分の出力電圧指令値 $v_{\alpha-}, v_{\beta-}$ を加えることで逆相成分の補償ができる。

インバータ電流制御の逆相補償を行わない場合と補償を行った場合のインバータ出力電流および PLL の位相検出誤差を Fig.3 に示す。ただし系統電圧の正相成分に対して 10%の逆相成分を印加して三相不平衡状態とした。この系統に連系されたインバータの正相の出力電流指令値 i_{d}, i_{q} をそれぞれ 1.4pu, 0pu とし電流制御を行っている。インバータ出力電流に逆相成分が含まれている場合、+ θ で dq 変換すると系統周波数の二倍の周波数で振動する成分が含まれる。インバータ出力電流の不平衡率は逆相補償を行わない場合 2.97%となるが、逆相補償することで 1.83%と低減することが確認できる。

以上のように、複素係数フィルタを用いた PLL によるインバータの逆相電流補償の有効性を実験により検証した。これにより、三相交流の正相・逆相成分を検出することができ、系統電圧が不平衡の場合においてインバータ出力電流に含まれる逆相成分が補償できる。

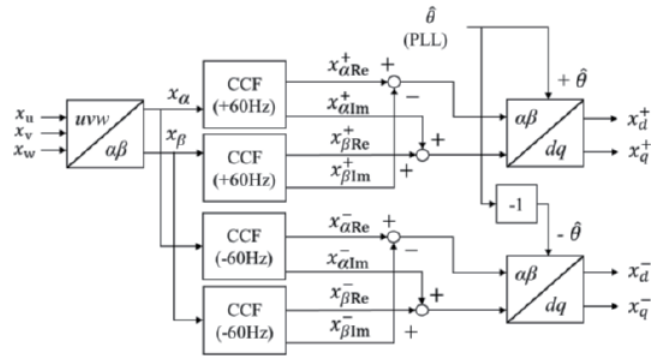


図1 正相・逆相成分抽出系

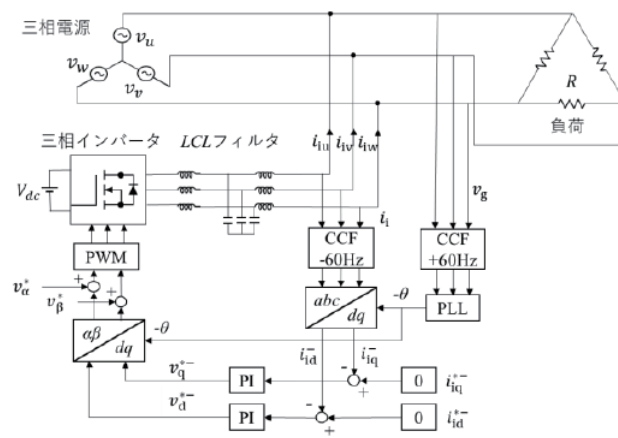


図2 逆相電流補償系

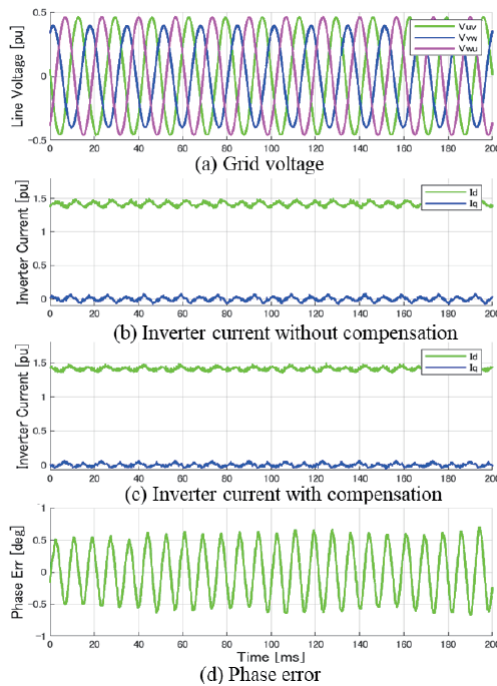


図3 逆相補償の実験結果

3. 成果の公表

松村 昇輝, 舟木 剛, 草間 利晃, 米澤 憲人, 湧谷 栄之, 坂本 拓哉, 複素係数フィルタを用いた系統連系インバータの逆相電流補償方式の検討, 令和5年電気学会電力・エネルギー部門大会, 139, 令和5年9月4日ー令和5年9月6日, 口頭発表

報告書作成日 令和6年4月12日

エネルギーマネジメントにおける 分散協調制御アルゴリズム開発

共同研究員 平田 研二¹ 太田 快人²

¹富山大学学術研究部 工学系 教授

²京都大学 名誉教授

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などを背景に、電力システムの安定運用を担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、つまり仮想発電所を実現するための制御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

発電設備群や蓄電池設備群、また電力需要群の消費電力を分散協調制御する方策を考察し、仮想発電所を実現するための制御アルゴリズムを提案すると共にその有効性を数値実験、ならびに実機実験により検証している。とくに需要拠点におけるチャタリング現象の解析および回避方策、系統電圧・位相角の分散型推定方策と計算手順などを考察、提案し、その有効性を確認することができた。

3. 成果の公表

- (1) 平田研二, 阿久津慧, 階層分散協調運用による仮想発電所の実現, 計測と制御, Vol. 63, No. 1, pp. 30-35, 2024.
- (2) 平田研二, 木下直哉, Nguyen Tam, エネルギー需要拠点に対する分散協調型の運用およびチャタリング回避方策に関する考察, 第 11 回 制御部門マルチシンポジウム, 3A2-2, 2024.
- (3) 寺崎隼斗, 阿久津慧, 平田研二, 系統電圧・位相角の分散型推定と計算方法に関する考察, 第 11 回 制御部門マルチシンポジウム, 3A2-4, 2024.

報告書作成日 令和 6 年 4 月 30 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。特に、電気自動車用の蓄電池は入出力特性が重要であり、高電流密度での充放電を可能にする電極設計指針が求められる。一般に、入出力特性を向上させるには、電極内の電子およびイオン輸送抵抗を低減する必要があり、電極厚みを薄くする必要がある。それにより、電子およびイオン輸送抵抗は低減できるものの、電池内の容量の寄与しない集電体の体積が増え、充放電容量が犠牲となる。そこで、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。

今年度も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、本年度も引き続き、電極密度の異なる合剤電極を作製した。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電気化学インピーダンスの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、活物質の表面性状が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。

3. 成果の公表

今年度はなし

報告書作成日 令和6年4月30日

水中の有害有機物を高効率に分解可能な 光触媒材料の開発

共同研究員 阿部 竜（京都大学大学院工学研究科 教授）
受託先名：カルテック株式会社

1. 目的

水中の有害物質や空気中の揮発性有機化合物を分解・無害化する、いわゆる光触媒を用いた光環境浄化の研究が盛んに行われている。阿部研究室では、これまでに太陽光水素製造の実現を目的として、長波長光を利用可能な可視光応答型光触媒の開発を進めてきた。また、環境浄化を目的として、可視光を利用できる酸化タングステン(WO_3)系光触媒を開発し、従来の酸化チタン(TiO_2)系との複合化による分解活性向上および対象物質拡大にも取り組んできた。光触媒材料の社会実装を鑑みると、基材・フィルターなどへ固定化した光触媒体の開発と適用が強く望まれる。本年度は、水中の有害物質除去に用いる光触媒固定化基材において、剥離耐性が高い光触媒固定化基材の開発を目指して研究を進めた。

2. 成果

本研究では、まず酸化チタンを対象として「酸化チタン粒子と基材界面」および「酸化チタン粒子間」の接合性向上を目的とし、 TiO_2 スラリーや有機チタン化合物などを用いた複合的な修飾を検討した。この際、特に「光触媒活性の維持」と「剥離耐性の向上」を両立しうる手法の確立を目的とした。具体的には、様々な手法で作製・修飾した光触媒-基材複合体に対して、繰り返し水洗を施した際の TiO_2 粒子の状態を SEM およびラマンスペクトル等で評価し、また活性の変化も評価した。一例として、 TiO_2 スラリーと有機チタン化合物を用いて作製した基材の SEM 像を示すが、水洗後に一部クラックが見られるが、適切な修飾を施すことで、基材上に TiO_2 粒子が残留していることが確認された。

今後、水中の有機物酸化分解と固定化条件との関係を体系的に検証することで、水中の有害有機物を高効率に分解可能な光触媒固定化基材の開発を進めていく予定である。特に、気相反応において芳香族の分解に有効であった、 TiO_2 - WO_3 複合型光触媒を固定化した基材が液相有機物酸化分解に対してどのような反応特性を示すかを検討する予定である。

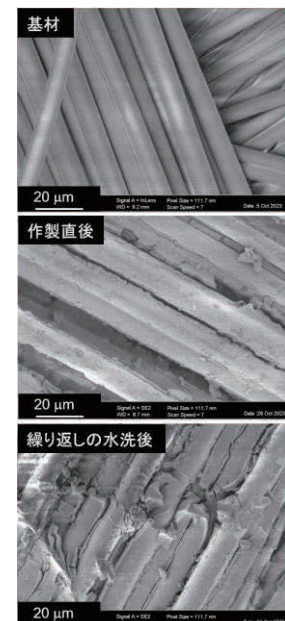


図. 作製した基材の SEM 像

3. 成果の公表

今年度はなし

報告書作成日 令和6年4月12日

中温作動燃料電池の開発

共同研究員 松井 敏明（京都大学大学院工学研究科 准教授）
受託先名：千代田化工建設株式会社

1. 目的

プロトン伝導体や酸化物イオン伝導体は、燃料電池やセンサー等の固体電解質として広く用いられている。しかし、250～500℃の中温域において十分なイオン伝導度を発現する材料は存在しない。この温度域はハンドリング性が良く、構成材料の選択自由度も高いため、高効率な物質・エネルギー変換を実現する新しい電気化学デバイスの実現に繋がる。このような背景から、様々なタイプの電解質が精力的に検討されているが、実用に耐える性能や安定性、信頼性を獲得するには至っていない。

近年、LISICON(超リチウムイオン伝導体, $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ family)中の Li^+ を希薄酢酸水溶液中で H^+ にイオン交換することで、600℃においてプロトン伝導性が発現することが報告されているが、還元雰囲気下における安定性の欠如が指摘されていた。これに対して我々は、試料を非水系酸浴中に浸漬して Li^+/H^+ イオン交換処理を施すことで、中温域(300~400℃)において比較的高いプロトン伝導性を示す LISICON 系材料の作製に成功している。そこで本研究では、単セル作製要素として必要な LISICON 系電解質の機械的特性を明らかにすることを目的とした。

2. 成果

リチウムイオン伝導体である $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ を非水系酸浴中に浸漬し、 Li^+/H^+ イオン交換処理を施すことで $(\text{Li},\text{H})_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ (以降, H-LZG と表記)を作製した。得られた H-LZG 粉末を機械特性評価に適した形状に成型し、焼結処理を施した試料を用いた。H-LZG の熱膨張係数を評価したところ、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) で広く使用されているイットリア安定化ジルコニアの熱膨張係数の倍近い値を示した。したがって、他の構成材料と積層してセルを作製する際には、熱膨張係数の近い材料を選択する必要があることが明らかとなった。また機械強度評価より、H-LZG の破壊強度は SOFC 分野で広く使用されている 10GDC や LSCF6428 と近い値を示すことがわかった。一方で、縦弾性係数は SOFC 分野で使用されている材料と比較して非常に小さいことが示された。

3. 成果の公表

今年度はなし

報告書作成日 令和6年4月16日

分散エネルギー取引市場の 仕組みづくりに関する研究

共同研究員 阿久津 慧（富山県立大学工学部助教）
受託先名：株式会社ダイヘン

1. 目的

多数存在する需要家機器の協調運用に寄与する分散エネルギー取引市場の構築を目標としている。今年度は、機器と市場の相互作用を検証できる仮想環境の基礎構築を目的としている。

2. 成果

制御対象でない需要家負荷、制御対象となる複数の蓄電池および市場により構成される仮想環境を MATLAB/Simulink をもちいて構築した。具体的に構築した部分を下記に列挙する。

- 蓄電池：電力価格-電力目標値変換部、機器の動特性
 - 分散エネルギー取引市場：設定した時間間隔で需給バランスから価格を決定・提示
- また、コンピュータ上に構築した仮想環境とスケールダウンモデルの実験装置（現実）とを接続し、実機実験が可能な環境も構築した。さらに既存の市場との連携について、検討を継続している。

3. 成果の公表

今年度はなし

報告書作成日 令和6年4月30日

公益財団法人 応用科学研究所
令和5年度 研究成果報告書 第31号

令和6年7月印刷・発行

発行：公益財団法人 応用科学研究所

印刷・製本：レイメイ社
TEL・FAX：0773-58-3560
(無断複写複製厳禁)