組織制御に向けた高性能 Nd-Fe-B 系磁石材料の ナノ構造解析

板倉 賢¹ 桑野 範之^{1,2}

¹九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部

²九州大学産学連携センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 1 (2012), pp. 17-26

Special Issue on Recent Progresses of Materials Science of Rare Earth Permanent Magnet Materials and Their Perspectives

© 2012 The Japan Institute of Metals

Nano-Dimensional Analysis of High-Performance Nd-Fe-B-Based Magnetic Materials for Micro-Structural Control

Masaru Itakura¹ and Noriyuki Kuwano^{1,2}

¹Department of Electrical and Materials Science, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga 816-8580

²Art, Science and Technology Center for Cooperative Research, Kyushu University, Kasuga 816-8580

Changes in microstructure of Nd-Fe-B based magnetic materials were investigated with advanced electron microscopes to study the Tb diffusion treatment for high coercivity for sintered magnets and the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination (HDDR) process for high anisotropic magnet powders. In sintered magnets, it was found that morphology of a Nd-rich wetting-layer phase changes to be continuous in shape and uniform in thickness in association with diffusion of Tb. The formation of the continuous Nd-rich wetting-layer phase containing a small amount of Tb leads to an effective increase in coercivity. In the HDDR magnet powder, a recombined Nd₂Fe₁₄B phase is formed first as a rim phase on spherical NdH₂ grains during the DR-process. Small grain size of NdH₂ phase and large grain size of α -Fe matrix after the HD-process can produce small grains of highly aligned Nd₂Fe₁₄B that lead to high remanence and high coercivity. These results indicate that a nano-dimensional analysis is essentially important to develop the high-performance of magnetic materials.

(Received July 4, 2011; Accepted September 16, 2011; Published January 1, 2012)

Keywords: transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, permanent magnet, sintered magnet, hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process, terbium diffusion treatment, coercivity, magnetic anisotropy

1. 緒 言

Nd-Fe-B 系磁石は発明から四半世紀以上が経過した現在でも最高の磁気特性を有しており、電気自動車やエアコン用モーター等への需要が年々増加している。省エネルギーや省スペースへの要求が高まる中、Nd-Fe-B 系磁石のさらなる高性能化が望まれており、特に重希土類元素(Dy あるいは Tb)の添加量を低減して高保磁力化する技術開発が急務となっている¹⁾。

Nd-Fe-B 系磁石の磁気特性を向上させるには、主相である強磁性 Nd₂Fe₁₄B 結晶について、①磁化反転区域をできる限り小さくして保磁力を高める『結晶粒微細化』および②容易磁化軸を揃えて残留磁束密度を向上させる『結晶方位配向(異方性化)』が有効である。これまでに、焼結法、超急冷法、熱間加工法、HDDR (Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination) 法など様々な製法が開発され、微細化と異方性化を中心とした微細組織制御による性能の向上が進められてきた。また、高保磁力化においては、③主相結晶粒の周囲に数ナノメートル幅の極めて薄い粒界相の存在

が見出され²⁻⁶⁾、これが保磁力発現に重要な役割を果たしていると考えられるようになってきている。しかしながら、Nd-Fe-B 系磁石においては保磁力発生のメカニズムなど基本的な問題もまだ十分には理解できていない。そのため、現在の保磁力は理論的に予想される値の2割にも満たないと考えられており、特性発現に最適な微細組織を探索する研究が精力的に行われている。

Nd-Fe-B 系焼結磁石では、切削加工により劣化した保磁力を回復させるために重希土類元素を用いた『改質処理法』が考案されている^{7,8)}。この方法は劣化磁石の表面に Tb や Dy を被覆し、所定の熱処理を施して拡散させる処理である。興味深いのは、この処理を施すと劣化した以上の保磁力増加が認められる点であり、通常の電子線マイクロ分析(EPMA)レベルでは検出できない磁石内部の微細構造変化が起きている可能性が示唆されていた。著者ら^{3,9-11)}はすでに、Tb 改質 Nd-Fe-B 系焼結磁石においては微量の Tb が磁石内部の薄い粒界相部分に拡散・浸透していることを確かめている。しかし、焼結磁石に存在する Nd 酸化物相の種類や生成量が Tb 改質処理によってどのように変化するか等の微細組織変化の詳細はよくわかっていない点も多く、はた

して高保磁力化に重希土類元素が必須かどうかなどの肝心なことがまだ理解できていない。

一方最近、高保磁力化のために結晶粒を微細化する手法が見直され、HDDR 法が再び注目を集めている。HDDR 法は 1989 年に Nakayama ら¹²⁻¹⁵⁾により発明された微細化と異方性化を同時に行える Nd-Fe-B 系磁石粉末の作製法である。この方法は、鑄造合金を水素雰囲気中で高温に保持した後に水素を取り除く熱処理であり、ひとつの炉内で処理するだけで高保磁力の異方性磁石粉末を作製できる。これは、HDDR 処理によって $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が一旦 3 相 ($\text{Fe} + \text{NdH}_2 + \text{Fe}_2\text{B}$) に分解し、再び $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相に戻る際に結晶方位がある程度揃ったサブミクロン粒組織になるためである¹⁵⁻¹⁷⁾。これまでの著者らの研究により、 NdH_2 分解相の周囲から $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 再結合粒の生成が始まるので、 NdH_2 相をできるだけ成長させずに再結合させることが微細化に有効なことがわかっている¹⁷⁻²⁰⁾。一方、異方性化については多くの研究^{17-19,21-28)}が成されてきたにもかかわらず未だに混沌としている。

このような状況の中で、微細構造解析の分野では、その主役とも言える透過電子顕微鏡 (TEM) においては顕微鏡 (Microscopy) と分光法 (Spectroscopy) が融合され、微小箇所の元素分析や状態解析が可能となってきた。また、走査電子顕微鏡 (SEM) においても 1 kV 程の極低加速電圧での観察が可能となり、実質的な空間分解能が TEM 並みに高い SEM 像を比較的手軽に取得できるようになってきた²⁹⁾。さらに、集束イオンビーム (FIB) による微細加工を組み合わせることでミリからナノメートルまでのマルチスケールでの微細構造解析を実材料に適用できる環境が整い、従来の構造解析では気付かなかった極微細構造の存在が明らかになりつつある。

本研究では、最新の電子顕微鏡技術を用いて解析した Nd-Fe-B 系磁石材料の中から、Tb 改質処理により高保磁力化させた焼結磁石の粒界構造、および HDDR 処理による結晶方位配向 (異方性化) のメカニズムについての解析結果を紹介し、Nd-Fe-B 系磁石材料のさらなる高性能化に向けた微細構造制御の指針について検討した。

2. 実験方法

改質磁石においては、まず市販の $\text{Nd}_{12.9}(\text{Dy}, \text{Tb})_{0.5}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{1.5}\text{B}_{6.0}\text{Al}_{0.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Zr}$ 焼結磁石を準備し、これを切削により約 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ の立方体に加工作して保磁力を劣化させた。この劣化磁石表面に 3 次元スパッタリング法により Tb を蒸着後、Ar 雰囲気中 1173 K で 43.2 ks の拡散熱処理を施してスパッタ改質試料を得た。また、同じ切削加工磁石の表面に $\text{TbF}_3 + \text{CaH}_2$ を塗布し、Ar 雰囲気中 1223 K で 14.4 ks の還元熱処理を施した塗布改質試料も準備した。加工劣化、スパッタ改質および塗布改質磁石の保磁力はそれぞれ $H_{\text{cj}} = 0.98, 1.98, 1.61\text{ MA/m}^3$ であり、改質処理を施しても磁化 B_r はごくわずかしこ低下しない。比較のため、Dy および Tb を不純物レベルまで取り除いた Dy フリー焼結磁石も用意した。これらの改質処理前後の磁石の中心部から、

Fig. 1 Schematic heat-treatment patterns for HDDR process involving the 2-step HD treatments.

FIB マイクロサンプリング法により薄片を切り出し、 Ar^+ イオン研磨により FIB ダメージ層を除去したものを TEM 観察用試料とした。

HDDR 処理磁石においては、HD 処理温度を 2 段階に変化させて保磁力と磁気異方性を特化した試料を準備した。まず、Ar 雰囲気中での高周波溶解により作製した $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{17.4}\text{B}_{7.0}\text{Zr}_{0.1}$ 合金に 1403 K で 72 ks の均質化焼鈍を施した後、Fig. 1 に示すような HDDR 処理を施した。室温から 10^{-3} Pa 台の真空中で昇温し、583 K で 1.8 ks 保持後、 $1.0 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ の H_2 雰囲気中に切り替えて 1.2 ks 保持した。続いて、983 K まで昇温して 3.6 ks 保持したものと、1173 K まで加熱して 1.8 ks 保持したものをいずれも 1103 K で 3.6 ks 等温焼鈍を行った。このように低温側 (983 K) と高温側 (1173 K) の 2 段階 HD 処理を施した後、Ar 雰囲気中で急冷した相分解試料、および急冷せずに引き続き 1103 K で 3.6 ks の真空中焼鈍を行った HDDR 処理試料の計 4 種類の試料を準備した。これらの粉末試料をエポキシ樹脂で包埋したのち $3\text{ mm}\phi$ のディスク状に加工し、 Ar^+ イオン研磨にて薄膜化して TEM 観察試料とした。

微細組織解析は、SEM (Carl Zeiss ULTRA55) および TEM (JEOL JEM-2000EX/T, JEM-3200FSK, FEI TECNAI F20) を用い、高分解能 (HREM) 観察、走査-透過モードによるエネルギー分散型 X 線分光 (STEM-EDS) 分析および電子エネルギー損失分光 (EELS) 分析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 Tb 改質 Nd-Fe-B 系焼結磁石

3.1.1 Tb 改質処理に伴う微細構造変化

Tb 塗布改質処理を施した Nd-Fe-B 系焼結磁石における $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相粒界近傍の典型的組織の TEM 明視野像を Fig. 2(a) に示す。この試料の主相粒界三重点には、fcc 構造の NdO 相 ($a \approx 0.51\text{ nm}$) と同じく fcc 構造で Fe を含む Nd-Fe-O 相 ($a \approx 0.55\text{ nm}$) が存在しており、わずかに hcp 構造の Nd_2O_3 相の生成も認められた。このうち、NdO 相と Nd_2O_3 相は粒状の析出物として生成しているのに対し、Nd-Fe-O 相は粒界三重点を塗れ広がるように形成されているのが特徴である。EDS 分析の結果、NdO 相と Nd_2O_3 相での酸素濃度は場所によってばらつきがあるもののそれぞれ 34~45 at% および 61 at% と求められ、いずれも化学量論組成比に近い

Fig. 2 TEM bright field image (a) and STEM-EDS elemental mappings (b)–(i) of Nd-Fe-B based sintered magnet after the Tb vapor sorption treatment. The upper and lower STEM-EDS mapping series were obtained from two different areas, as indicated by dotted squares in (a), respectively.

値を示した．これに対し，Nd-Fe-O 相では 23～29 at% と見積もられ，NdO 相や Nd_2O_3 相に比べて酸素濃度の低い相であることが明らかになった．焼結磁石の粒界三重点に存在する Nd 酸化物相については，これまでも多くの研究があり，酸素濃度により結晶構造が変化するとの指摘³⁰⁾もある．しかしながら，これらの Nd 酸化物相の生成条件や磁気特性に及ぼす影響はまだ明確になっておらず，今後さらなる研究が必要である．

NdO 相と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相粒界との界面部分について TEM-EDS マップ像を取得したのが Fig. 2(b)～(e)である．界面部分の数 nm 程の極めて狭い領域に Tb と Cu が濃化しており，さらにこの部分には NdO 相に比べると少ないものの主相よりも多く Nd が含まれていることがわかる．すなわち，主相と NdO 相との界面には Nd-Cu-Tb を含む極めて幅の薄い粒界相が存在していることが判明した．Nd-Fe-O 相近傍についても同様の STEM-EDS 分析を行った結果を Fig. 2(f)～(i)に示す．Tb は全体的に濃度が低いため EDS マップ像では明瞭な位置が把握しにくい，NdO 相周囲に観察された薄い粒界相が主相同士の粒界部および主相と Nd-Fe-O 相との界面部にも形成されていることがわかる．定量解析の結果，薄い粒界相の組成はおおよそ $\text{Nd}_{20}\text{Tb}_{0.1}\text{Fe}_{74}\text{Co}_3\text{Cu}_1\text{Al}_2$ (at%) と見積もられた．この粒界相は極めて薄いため，EDS 分析では両側の主相の重なりを考慮する必要がある，特に Fe 含有量にはかなりの誤差が含まれるものと思われる．しかしながら，Nd-Fe-B 系焼結磁石を 3 次元アトムプローブ (3DAP) で解析した Li ら⁴⁾の結果においても，粒界相に相当する部分からかなりの Fe が検出されているので，薄い粒界

Fig. 3 TEM bright field images (a) (b) and STEM-EDS elemental mappings (c)–(i) of Nd-Fe-B based sintered magnet before the Tb vapor sorption treatment. The left and right STEM-EDS mapping series were obtained from two different areas, as indicated by dotted squares in (a) and (b), respectively.

相部分は本質的に Fe を含むものと考えられる．改質前の焼結磁石についても同様の EDS 分析を行った結果，粒界相の組成は約 $\text{Nd}_{19}\text{Fe}_{78}\text{Co}_1\text{Cu}_1\text{Al}_1$ と求められた．また，さらに保磁力の高い磁石が得られる Tb スパッタ改質試料においては，薄い粒界部は約 $\text{Nd}_{25}\text{Tb}_{0.1}\text{Fe}_{69}\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{Al}_2$ の組成を有していた．これらの結果は，できるだけ Fe 含有量を下げて Nd 濃度の高い界面相を形成させることが高保磁力化に有効であることを示唆している．

以上のように，Tb 改質磁石では，各々の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相の周囲はいずれの Nd 酸化物相との界面部分においても極めて薄い粒界相で覆われたラッピング構造ができており，この薄い粒界相部分にごく微量ながらも Tb が拡散・浸透していることが確かめられた．しかしながら，このようなラッピング構造がはたして Tb 改質処理によって形成されたものなのかどうか問題である．そこで，Tb 改質処理前の磁石についても同様の TEM 解析を試みた．その結果を Fig. 3 に示す．処理前の試料の主相粒界三重点にも，改質後と同じように NdO, Nd_2O_3 および Nd-Fe-O 相の 3 つの酸化物相がほぼ同様の形態で存在していた．また，Fig. 3(c)～(f)の STEM-EDS マップ像をみてわかるように， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相と NdO 相との界面部分にも改質処理前にすでに Nd と Cu に富んだ薄い粒界相が形成されている．また，Fig. 3(a)に示すように，NdO 相と主相との粒界三重点には Co に富んだ相が形成されており，制限視野電子回折 (SAD) 解析から

$D0_{11}(\text{Fe}_3\text{C})$ 型構造を有する Nd_3Co 相であることがわかった. このような Nd_3Co 相は Tb 改質処理の有無にかかわらず NdO 粒あるいは Nd_2O_3 粒との粒界三重点に形成されていることがしばしば観察され, この相の周囲の主相には歪みコントラストが現れていた. Nd_3Co 相は熱間加工磁石の粒界部にも形成され, Nd-rich 粒界相の流動性を悪化させることを見出している³¹⁾. したがって, 焼結磁石においても Nd_3Co 相の形成は均一な粒界相の形成を阻害するものと推察される. これに対して, Fig. 3(b)のような主相粒界三重点に濡れ広がった Nd-Fe-O 相近傍でも主相同士の境界部には Nd と Cu を主体とする粒界相の生成が認められた(Fig. 3(g)~(i)参照). ただし, 改質処理前の試料では, 改質後に比べて粒界相の厚みが不均一な傾向が認められた.

そこで, 改質処理前後における $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相同士の粒界部分について高分解能 TEM(HREM)観察を行った. 改質前の Fig. 4(a)では主相間に両側からの格子フリッジが途切れた領域が認められる. この領域はアモルファスになっており, その幅は最も広い箇所でも幅 2 nm 以下と極めて薄いことがわかる. また, 粒界相の幅は場所によって変動しており, 両側の主相の格子フリッジがほとんど接したように見える箇所すら存在している. これに対して, 改質後の Fig. 4(b)では主相同士の間に幅 3 nm 程のアモルファス領域が存在しており, 改質前よりも明らかに幅が広がり, 粒界相によって主相同士が完全に分断されていることが理解できる.

HREM 像ではごく一部の局所領域の粒界しか観察できないので, Tb 処理に伴って粒界相の形態が変化することを明

確にするには, 主相周囲の薄い粒界相について広範囲での観察が必須である. しかしながら, 焼結磁石での $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相の平均粒径は 5 μm 程もあり, この周囲に形成された幅数 nm 程のごく薄い粒界相についての広範な情報を得るのは TEM では容易ではない. 幸いにも最近, 極低加速電圧での SEM 観察が可能となり, 試料表面のごく近傍の凹凸あるいは組成情報を高い分解能で観察可能になってきている²⁹⁾.

Fig. 5 に改質処理前後の焼結磁石における典型的組織の SEM 像を示す. これらの SEM 像はエネルギー選択後方散乱電子(EsB)検出器を用いて低加速電圧(2 keV)で取得したものである. 電子線の侵入深さが押さえられて実効的な空間分解能が向上し, 平均原子量(すなわち組成)にはほぼ比例した像コントラストが得られている. いずれの EsB 像においても, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相が濃いグレー, NdO , Nd-Fe-O 相および薄い粒界相が明るいコントラストを呈しており, 別途行った TEM 解析の結果と併せて酸化物相の同定を行った. また, 改質前の Fig. 5(a)では, 主相同士の境界の所々に微細な球状の析出物(矢印)が存在しており, その前後の粒界部では薄い粒界相が明確に観察できない箇所も観察される. この球状の析出物は, TEM 解析により dhcp 構造の $\alpha\text{-Nd}$ 相である

Fig. 4 HREM images of typical boundaries between $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains in Nd-Fe-B based sintered magnets (a) before and (b) after the Tb vapor sorption treatment.

Fig. 5 SEM-EsB (energy selective backscattered electron) images of typical textures in Nd-Fe-B based sintered magnets (a) before and (b) after the Tb vapor sorption treatment. White arrows and dotted circles in (a) indicate inhomogeneous and discontinuous thin grain boundary phase.

ことを確かめている。Fig. 5(a) には点線で囲ったように粒界相の幅が明らかに変動している境界も認められた。一方、Tb スパッタ改質処理を施した試料を観察した Fig. 5(b) では α -Nd 相は観察されなくなり、いずれの粒界部においても極めて均一な幅の粒界相が連続的に形成されている様子が明瞭に理解できる。このような低加速 SEM 観察により、改質処理前には不均一で途切れ途切れであった粒界相が改質処理によって均一な幅で連続的な粒界相へと変化していくことが確かめられた。

次に、試料のさらに広範囲について低加速 SEM 観察を行い、EsB 像コントラストの違いから Nd 酸化物相を同定し、それらの面積比からおおよその生成量の変化を見積もった。改質処理前後において NdO 相および Nd_2O_3 相の割合は約 1.5% でほとんど変化しないのに対し、Nd-Fe-O 相は改質前の 1.8% から改質後には 2.6% 程度へと増加することが明らかとなった。

3.1.2 保磁力に及ぼす Tb 改質処理の影響

以上述べてきたように、Tb 改質処理に伴って $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相間に存在する薄い粒界相は、極微量の Tb が浸透していくとともに処理前よりも Nd に富んだ組成となり、その幅が約 3 nm の均一で連続的な形態へと変化することが判明した。この際、処理前はうねっていた各 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相粒の表面が処理後には平滑になり、同時に均一な幅のアモルファス界面相で密着性よく覆われた粒界構造へと変化することがわかった。また、このような薄い界面相は、従来から存在が指摘されている主相間の粒界部だけではなく、Nd 酸化物相と主相との界面部分にも存在していることが本実験で初めて見出された。Tb 改質処理に伴う微細組織変化は次のようなプロセスで形成されたものと考えられる。まず、磁石表面から Tb が焼結磁石の粒界に沿って内部に拡散していく。試料中心部まで拡散していく Tb はごく微量であるが、この微量の Tb が粒界近傍の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相の一部の Nd を置換して、粒界面のごく近傍のみに $(\text{Nd}, \text{Tb})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が形成される。このことは Tb 改質処理に伴って残留磁化がごくわずかに低下する ($B_r = 1.43 \rightarrow 1.41 \text{ T}$) こととも合致している。 $(\text{Nd}, \text{Tb})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の形成に伴って、主相の表面近傍から Nd が粒界部分に吐き出されるので、粒界部分の Nd 量が増加することになる。同時に改質前に存在していた α -Nd 相も粒界相に取り込まれる。薄い粒界相は主に Nd と Fe から構成されており、Fe-Nd 二元系合金状態図³²⁾においては Nd 濃度が増加すると融点が急激に低下する。したがって、Tb 改質の処理温度 (1173~1223 K) においては、Nd-rich となった粒界相は実効的な原子拡散性が高まって粒界部を塗れ広がり、均一な幅で連続的な粒界相が形成されるものと考えられる。同時に、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相粒の表面に存在していた逆磁区発生サイトとなる箇所が、Nd-rich となって濡れ広がった粒界相により修復される。また、粒界相は幅が広がるとともに Fe 含有量も下がるので、主相同士を磁氣的に分断する効果も高まって保磁力が向上するものと結論できる。

以上のように、Tb 改質処理は極めて微量の重希土類元素を粒界のごく近傍のみに効果的に拡散させて高保磁力化できる優れた手法である。これは、焼結磁石というある程度完成

された磁石組織のごく粒界近傍だけを改質させることに特徴があり、薬物を狙った箇所に効果的に投与するドラッグデリバリー (DDS) 的要素が高い。今後は用途に合わせた材料のマクロな形態をも考慮した改質処理法の改良が望まれる。

3.2 Nd-Fe-B 系 HDDR 磁石粉末

3.2.1 HDDR 処理プロセスにおける微細組織変化

HDDR 処理において、HD 温度を低温 (973→1103 K) と高温 (1173→1103 K) で 2 段階に処理すると、それぞれ保磁力と磁気異方性を高めた磁石が得られる。低温と高温で 2 段階 HD 処理を施した試料における典型的な水素化-相分解 (HD) 組織を Fig. 6(a) と (b) にそれぞれ示す。これらの図では、各分解相から制限視野電子回折 (SAD) 図形を得て暗視野像を撮影し、分解相を同定した結果を色分けして示している。1 段目を低温で処理した Fig. 6(a) では、分解組織は主に 500 nm 程に細かく分断された α -Fe 相 (青色) とその粒界部に存在する径 150 nm 程の微細な球状 NdH_2 相 (橙色)、および 500 nm 程の Fe_2B 相 (緑色) から構成されている。通常の 1103 K 程度の 1 段だけで水素化させた場合には、急冷時の短時間の真空引きにより、球状 NdH_2 相の周囲にはリム状の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 再結合相^{15,17)} が生成することがわかっているが、そのような再結合リム相の生成は全く認められない。このことは、低温 2 段階試料では再結合反応が起こりにくい分解組織になっていることを示唆している。 NdH_2 相の形態は幅 30~50 nm、長さ 150 nm 程の棒状のものも存在するが、約 8 割は球状であった。また、 Fe_2B 相の多くは積層欠陥を含んでおり、一部の α -Fe 粒と置き換わるように生成していた。このように、低温 2 段階試料では各分解相のサイズは小さいものの、相分解反応はかなり進行していることが判明した。一方、高温の Fig. 6(b) では、主に 1 μm 程に大きく成長した α -Fe 相 (青色) とその粒界部に存在する 400 nm 程の球状 NdH_2 相 (橙色) とから構成されており、Fig. 6(a) で観察された Fe_2B 相の生成は認められなかった。この試料では球状 NdH_2 粒の多くが楕円に伸びた形態を有しているのが特徴である。ただし、 NdH_2 相には棒状になる前の筋状のものも多く、球状と筋状の割合は約 55 : 45 であった。この試料ではさらに、600~1500 nm 程もある新たな分解相 (桃色) の生成が認められた (ここでは TE 相と呼ぶ)。SAD 解析の結果、TE 相は体心正方 (bct) 構造を有し、 $a = 0.686 \text{ nm}$ 、 $c = 0.976 \text{ nm}$ 程度の格子定数をもつことがわかった。また、EDS 分析により、TE 相は $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ に近い組成を有しており、同程度の Fe を含み、Nd がやや少なく、Co がやや多いことが判明した。TE 相は分解相中に点在しており、低温 2 段階 HD 試料における Fe_2B 相と置き換わるような形態で存在していた。ここで興味深いのは、球状 NdH_2 相と α -Fe 母相との界面にはリム状の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 再結合相 (黄色) が生成しているのに対し、TE 相との界面にはリム相が形成されていないことである。相分解組織中に生成する相としては、これまで IH (Intermediate Hydrogen) 相²³⁾ や Fe-rich 未知相³³⁾ が報告されている。いずれも結晶構造が明確になっていないため断定は難しいが、TE 相とは異なる可能性が高い。TE 相は異方性の高い磁粉が得られる高温 2 段階 HD 試料

Fig. 6 TEM bright field images of typical decomposed textures for $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{17.4}\text{B}_{7.0}\text{Zr}_{0.1}$ alloys after the 2-step HD treatments: (a) 983→1103 K and (b) 1173→1103 K. (Color code: NdH_2 -orange; α -Fe-blue; Fe_2B -green; $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -yellow; TE-pink.)

にのみ生成が認められるので、再結合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の異方化に寄与している可能性が高い。しかしながら、SAD 解析によると、TE 相同士の結晶方位はかなり分散していた。したがって、TE 相自体が結晶方位を受け継ぐとは考えにくい。ただし、TE 相は Fe_2B 相と置き換わるように生成するので、再結合粒への B の供給源として働くことで間接的に異方性化に関与する可能性もある。

低温および高温 2 段試料について、球状 NdH_2 および α -Fe 同士の結晶方位関係を SAD 解析により調査した。その結果を Fig. 7 に示す。低温 2 段試料((a), (b))では、いずれの相においても全体的には主軸方向は大きくずれており、配向関係は認められない。これに対して、高温 2 段試料((c), (d))では α -Fe 同士の主軸は最大分散角が 32° となり、ある程度近い方位を持っている。著者ら¹⁷⁾は以前、 α -Fe 相は相分解初期には分解前の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相とは特定の方位関係をもって生成しないことを確かめている。すなわち、(d)の結果はランダムな方位で分解生成した α -Fe 粒が高温で保持する間に特定方位のものが優先的に成長し、結晶方位が揃っていくことを示唆している。一方、高温 2 段試料でも球状 NdH_2 粒同士の主軸は大きく分散しており、特定の方位関係をもっていないことが明らかになった。

低温および高温 2 段 HD 処理後に再結合させて得た典型的な再結合組織の TEM 明視野像を Fig. 8 に示す。いずれの試料においても、粒界三重点の一部にわずかに Nd-rich 相の生成が認められるが、基本的にはサブミクロンサイズの

Fig. 7 Stereographic projections of the three $\langle 100 \rangle$ axes, which are obtained from each NdH_2 and α -Fe grain in the typical decomposed textures for $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{17.4}\text{B}_{7.0}\text{Zr}_{0.1}$ alloys after the 2-step HD treatments: (a) (b) 983→1103 K, (c) (d) 1173→1103 K.

Fig. 8 TEM bright field images of typical recombined $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ textures for $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{17.4}\text{B}_{7.0}\text{Zr}_{0.1}$ magnet powders after HDDR processes with the 2-step HD treatments: (a) 983→1103 K and (b) 1173→1103 K.

Fig. 9 Grain size distributions of recombined $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains in $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{17.4}\text{B}_{7.0}\text{Zr}_{0.1}$ magnet powders after the 2-step HD-DR process: (a) 983→1103 K, (b) 1173→1103 K.

微細な $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒のみから構成されている。ただし、低温と高温で HD 処理を施したものでは、再結合粒のサイズが大きく異なっている。これらの試料において測定した再結合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒の粒径分布を Fig. 9 に示す。低温 2 段試料ではほとんどの粒子が 200 nm 付近に集中しており、300 nm 以上のものは非常に少ないことがわかる。これに対し、高温 2 段試料では粒径分布はややブロードになり、300 nm 程のものが多くなっている。平均粒径は、低温 2 段と高温 2 段でそれぞれ約 220 nm と 310 nm であった。この結果は、低温 2 段処理を施した後再結合させた方が、高温 2 段よりも高保磁力を示すこととよく一致している。

著者ら¹⁷⁾が以前報告したように、再結合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒は球状 NdH_2 と $\alpha\text{-Fe}$ の界面部分からリム状に生成し、これが成長することで形成される。このことは、再結合粒径が球状 NdH_2 分解相のサイズと分布に依存することを示している。実際に、球状 NdH_2 の粒度分布を測定した結果、低温 2 段

では 100～150 nm、高温 2 段では 350～400 nm のものが多く、低温 2 段の方が格段に微細化していた。このことは、できるだけ小さな球状 NdH_2 粒を密に分布させた相分解組織を得ることが再結合 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 粒の微細化、すなわち高保磁力化に有効であることを明示している。

低温 2 段および高温 2 段 HD 処理後に再結合させた HDDR 磁粉中の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒の配向度について調査した。その結果を Fig. 10(a), (b) にそれぞれ示す。低温 2 段試料では $\pm 20^\circ$ 以内で配向している粒も存在するが、半数以上のものは c 軸方位が大きくずれている。一方、高温 2 段では低温 2 段ほど大きく方位がずれた粒子は存在していない。そこで、 c 軸方位の近い粒、すなわち低温 2 段では中心の $\pm 20^\circ$ 以内の粒子、高温 2 段では $\pm 15^\circ$ 程度で配向したものを 4 種類に分類し、それらの粒子を色分けしてものを Fig. 10(c), (d) に示した。低温 2 段試料では $\pm 20^\circ$ 以内で配向している $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 粒は 500 nm 程の大きさで連なって

Fig. 10 Stereographic projections of the crystallographic [001] axes ((a), (b)) and corresponding TEM bright field images ((c), (d)) of recombined $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains in $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{17.4}\text{B}_{7.0}\text{Zr}_{0.1}$ magnet powders after the 2-step HD-DR process: (a) and (c) 983→1103 K, (b) and (d) 1173→1103 K.

存在している。一方、高温 2 段試料では、1~2 μm 程度の領域ごとに c 軸配向していることがわかる。このように、いずれの試料においても相分解組織における α -(Fe,Co)粒のサイズとはほぼ同程度の範囲で再結合 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 粒が配向するという興味深い結果が得られた。

3.2.2 HDDR 処理による方位配向メカニズム

HDDR 処理における結晶配向メカニズムはこれまで、「メモリーサイト機構」と「結晶成長機構」の大きく 2 つのモデルが提案されている^{13,15,22,34,35}。前者は元の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の結晶方位が相分解過程における分解相のいずれかに記憶されて引き継がれ、その記憶された方位をもとに再結合することで配向組織が形成されるというモデルである¹⁵。一方、後者は再結合過程において $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒が特定方位に優先的に成長することで異方化するというモデルである³⁵。

再結合初期に見られるリム状の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相は、球状 NdH_2 相と α -Fe 母相からそれぞれ Nd と Fe が供給されて生成することは明らかである。問題はホウ素 B がどこから供給されるのかである。Gutfleish²⁵ らは EELS 分析を行い、HD 過程初期におけるラメラ状 α -Fe 相中に B が固溶していると報告している。平衡状態においては α -Fe 中に B はほとんど固溶できないことはよく知られている。そこで彼らは、微細な構造から生じる界面エネルギー、ならびに α -Fe 相と

NdH_2 相のラメラ形態に由来する異方的な応力により α -Fe 相中に B が固溶できるようになると提言している。しかしながら、HD 過程後期においては、ラメラ状 NdH_2 相は α -Fe 母相中に埋め込まれた球状に変化していく。この応力緩和された α -Fe 相が全領域を満たす再結合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を生成するのに必要な B を固溶できるとは考えにくい。また、 Fe_3B 相は B の供給源としては生成する量が少なすぎる。

Tomida ら²³は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の小さなドメインを内包した Fe_3B 相が存在し、このドメインが生成核となって c 軸配向した再結合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒が生成すると提案している。しかし、著者らの観察では Fe_3B 相の生成は認められないので、このモデルは我々の結果とは一致しない。また、 α -Fe 相と NdH_2 相の界面から生成するリム状の形態は、彼らのモデルから予想されるものとはまったく異なっている。

Sugimoto ら²⁷は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の結晶構造は α -Fe によく似た Fe のネットワーク構造を有しており、この類似性が HDDR プロセスを通して結晶方位を受け継ぐ媒体になり得ることを指摘している。しかしながら、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (正方晶) のような対称性の低い結晶が α -Fe や NdH_2 (立方晶) のような対称性の高い相の中に格子整合して生成する際には方位バリエーションができてしまう。すなわち、この方位バリエーションの生成を抑制しないと、配向した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶を得ることはできない。

α -Fe 相と NdH_2 相のラメラ構造は、一見バリエーション制御のための異方的環境を与えているように見える。しかしながら、HD プロセス初期におけるラメラ構造はさまざまな方向に放射状に伸びた形態を有している。また、後期では NdH_2 相は α -Fe 母相中で球状の形態で存在している。このような形態が特定のバリエーションを選択する効果を持つとは思えない。

Gutfleish³⁶⁾ らはまた、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と類似の正方晶である Fe_2B 相が異方化を仲介する相になり得ると提案している。しかし、我々の観察試料には Fe_2B 相の生成は非常に少なく、相分解組織中の一部に存在するだけであった。仮に、 Fe_2B 相が c 軸配向を司るメモリーサイトであるとしても、リム状の再結合相の形態は説明できない。

著者らの研究により、再結合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒の配向度は HD プロセス後の α -Fe 粒のサイズと共に高くなることが明らかになった。この結果は α -Fe 粒中に結晶方位を受け継ぐ媒体が存在していることを強く支持している。著者らは HD プロセス後の試料について測定した磁化の温度変化において、1173~1273 K 付近に 2 つの屈曲が現れることを見出している。このうち、約 1193 K に現れる屈曲は Co を含む α -Fe のキュリー温度に由来するものであるが、もうひとつの約 1243 K に現れる屈曲は同定できていない。この 2 重の屈曲はまだ見出されていない隠れた相が存在することを示唆している。実際に我々は EELS 測定により、HD プロセス後期

の Co を含む α -Fe 母相中に B が分散して存在することを見出している (Fig. 11)。すなわち、 α -Fe 粒の中には B を含んだ非常に微細な化合物相が存在しているものと思われる。この相は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ や Fe_2B のような対称性の低い相であり、 α -Fe 粒と整合な方位関係で存在している。この結晶核は HDDR 処理前の元の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒の方位を受け継いでおり、これが核となって再結合が起きるため $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒の生成バリエーションが限定される。また、 NdH_2 粒から遠くの結晶核は Nd が供給されないので $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒へと成長できないが、 NdH_2 粒近辺のものは優先方位をもったリム相へと成長していく。このように考えれば、HD プロセス後の α -Fe 粒のサイズと再結合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒の配向領域とに相関があることが矛盾なく理解できる。一方、 Fe_2B 相が発達した分解組織になると、再結合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒の磁気異方性が低下することがわかっている。これは Fe_2B 相の形成に伴って B が消費され、 α -Fe 粒中から結晶核が消失するためと考えられる。したがって、異方性の高い再結合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒組織を得るには、 Fe_2B 相の生成を抑制しつつ、できるだけサイズの大きな α -Fe 母相中に多数の微細な NdH_2 粒を分散させた相分解組織を得ることが重要である。このような相分解組織を得る上で、HD 処理を短時間で終えた後、続いて Ar 雰囲気中に切り替えて低圧で保持する『中間 Ar 処理』が極めて効果的である^{18,19,28)}。

Fig. 11 (a) TEM bright field image and (b)–(d) electron energy-loss spectroscopy (EELS) elemental maps in typical decomposed texture for $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{17.4}\text{B}_{7.0}\text{Zr}_{0.1}$ alloys after HD treatment: (b) Nd map, (c) Fe map and (d) B map. It is noted that B-element distributes in α -Fe matrix.

4. 結 言

本研究では、Nd-Fe-B 系磁石材料における微細組織変化を最新の電子顕微鏡技術を用いて解析し、Tb 改質処理による焼結磁石の高保磁力化、および HDDR 処理による異方化のメカニズムについての知見を得た。Tb 改質処理に伴って、薄い粒界相は Nd-rich な組成となり、その幅が約 3 nm の均一で連続的な形態へと変化することがわかった。この薄い粒界相は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相間だけでなく主相と Nd 酸化物相との界面にも形成されており、主相粒の表面に存在する逆磁区発生サイトを低減すると同時に、主相同士の磁気的分断を促進し高保磁力化するものと結論できる。一方、HDDR 磁石では、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒の配向度は HD プロセス後の分解組織における $\alpha\text{-Fe}$ 粒のサイズと共に高くなる。EELS 分析の結果、 $\alpha\text{-Fe}$ 中には微細に B が分散していることが判明した。分解組織 $\alpha\text{-Fe}$ 中には B を含む微細な化合物相が存在し、これがメモリーサイトとなって HDDR 処理前の結晶方位を受け継ぐものを考えられる。以上のように、高性能磁石材料の開発にとって最新の電子顕微鏡を用いた微細組織解析は極めて有力な手法である。

本研究の Tb 改質焼結磁石については、大阪大学先端科学イノベーションセンターの町田憲一教授、鈴木俊治研究員との共同研究である。また、HDDR 磁石に関する微細組織解析については三菱マテリアル㈱との共同研究の成果である。本研究の一部は文部省科学研究費補助金(基盤研究(B): 21360342)の援助を受けた。LVSEM および TEM 観察には、九州大学大学院生の草地敬治君、富松修司君、梅本博史君、富田雄二郎君、渡邊奈月君を始めとする多くの方々にご協力頂いた。この場を借りて謝意を表します。

文 献

- 1) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, N. Nozawa, S. Hirosawa and K. Hono: *Scr. Mater.* **63**(2010) 1124-1127.
- 2) F. Vial, F. Joly, E. Nevalainen, M. Sagawa, K. Hiraga and K. T. Park: *J. Magn. Magn. Mater.* **242-245**(2002) 1329-1334.
- 3) N. Watanabe, M. Itakura, N. Kuwano, D. S. Li, S. Suzuki and K. Machida: *Mater. Trans.* **48**(2007) 915-918.
- 4) W. F. Li, T. Ohkubo and K. Hono: *Acta Mater.* **57**(2009) 1337-1346.
- 5) K. Suresh, T. Ohkubo, Y. K. Takahashi, K. Oh-ishi, R. Gopalan, K. Hono, T. Nishiuchi, N. Nozawa and S. Hirosawa: *J. Magn. Magn. Mater.* **321**(2009) 3681-3686.
- 6) M. Ishimaru, M. Itakura, M. Nishida, M. Nakano and H. Fukunaga: *Mater. Trans.* **51**(2010) 1939-1943.
- 7) S. Suzuki and K. Machida: *Material Integration* **16**(2003) 17.
- 8) K. Machida, S. Suzuki, N. Ishigaki, T. Kukita, E. Sakagichi, T. Kitamori, Y. Shimizu, K. Nakamura and E. Fuushima: The collected abstracts of the Magnetism Society of Japan **142**(2005) p. 25.
- 9) N. Watanabe, H. Umemoto, M. Ishimaru, M. Itakura, M. Nishida and K. Machida: *J. Microscopy* **236**(2009) 104-108.
- 10) N. Watanabe, M. Itakura, N. Kuwano, S. Suzuki and K. Machida: *Materia Japan* **45**(2006) 868.
- 11) N. Watanabe, H. Umemoto, M. Itakura, M. Nishida and K. Machida: *J. Phys. Mater. Sci. Eng.* **1**(2009) 01203-6.
- 12) T. Takeshita and R. Nakayama: *Proc. 10th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications*, (The Society of Non-Traditional Technology, 1989) pp. 551-557.
- 13) R. Nakayama, T. Takeshita, M. Itakura, N. Kuwano and K. Oki: *J. Appl. Phys.* **70**(1991) 3770-3774.
- 14) R. Nakayama and T. Takeshita: *J. Appl. Phys.* **74**(1993) 2719-2724.
- 15) R. Nakayama, N. Komada, T. Takeshita, M. Itakura, N. Kuwano and K. Oki: *Materia Japan* **34**(1995) 152-157.
- 16) N. Kuwano, M. Itakura, K. Oki, R. Nakayama and T. Takeshita: *J. Electron Microsc.* **43**(1994) 116-118.
- 17) M. Itakura, N. Kuwano, K. Yamaguchi, T. Yoneki, K. Oki, R. Nakayama, N. Komada and T. Takeshita: *Mater. Trans., JIM* **39**(1998) 95-101.
- 18) K. Morimoto, Y. Ishii, R. Nakayama, M. Itakura, N. Kuwano and K. Oki: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal.* **46**(1999) 51-56.
- 19) M. Itakura, T. Ishimi, N. Kuwano, K. Oki, R. Nakayama, K. Igarashi, K. Mori and K. Morimoto: *Proc. 16th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications*, Vol. 2 (The Japan Inst. Metals, 2000) pp. 777-786.
- 20) K. Igarashi, K. Mori, K. Morimoto, R. Nakayama, M. Itakura, N. Kuwano and K. Oki: *Proc. 16th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications*, Vol. 2 (The Japan Inst. Metals, 2000) pp. 865-871.
- 21) R. Nakayama and T. Takeshita: *J. Alloy. Compd.* **193**(1993) 259-261.
- 22) I. R. Harris and P. J. McGuinness: *Proc. 11th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications*, Vol. 1 (Carnegie Mellon University, 1990) pp. 29-48.
- 23) T. Tomida, N. Sano, K. Hanafusa, H. Tomizawa and S. Hirosawa: *Acta Mater.* **47**(1999) 875-885.
- 24) O. Gutfleisch, B. Gebel and N. Mattern: *J. Magn. Magn. Mater.* **210**(2000) L5-L9.
- 25) O. Gutfleisch, G. Drazic, C. Mishim and Y. Honkura: *IEEE Trans. Magn.* **38**(2002) 2958-2960.
- 26) S. Sugimoto, H. Nakamura, K. Kato, D. Book, T. Kagotani, M. Okada and M. Homma: *J. Alloy. Compd.* **293-295**(1999) 862-867.
- 27) S. Sugimoto, S. Ohga, K. Inomata, K. Suzuki, T. Konno and K. Hiraga: *IEEE Trans. Magn.* **38**(2002) 2961-2963.
- 28) M. Itakura, K. Mishima, M. Eshima, N. Kuwano, K. Oki, R. Nakayama, Y. Ishii and K. Morimoto: *Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Transformation '99*, Vol. 1 (The Japan Inst. Metals, 1999) pp. 232-236.
- 29) M. Itakura, N. Kuwano, K. Sato and S. Tachibana: *J. Electron Microsc.* **59**(2010) S165-S173.
- 30) W. Mo, L. Zhang, Q. Lin, A. Shan, J. Wu and M. Komuro: *Scr. Mater.* **59**(2008) 179-182.
- 31) N. Watanabe, M. Itakura and M. Nishida: *Mater. Trans.* **52**(2011) 2239-2244.
- 32) H. Okamoto: *Phase Diagrams for Binary Alloys*, 2nd Ed., (ASM Inter., Ohio, 2010) p. 383.
- 33) J. Gao, X. Song and X. Wang: *J. Mater. Res.* **12**(1997) 58.
- 34) I. R. Harris: *Proc. 12th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications*, Vol. 1 (1992) pp. 347-357.
- 35) R. Nakamura, S. Sugimoto, M. Okada and M. Homma: *J. Appl. Phys.* **76**(1994) 6828-6830.
- 36) O. Gutfleisch, K. Khlopkov, A. Teresiak, K.-H. Müller, G. Drazic, C. Mishima and Y. Honkura: *IEEE Trans. Magn.* **39**(2003) 2926-2934.