Nd-Fe-B 系焼結磁石の熱処理と保磁力

秋屋 貴博¹ 加藤 宏朗^{1,2} 宇根 康裕³ 佐川 真人³

¹東北大学未来科学技術共同研究センター

²山形大学大学院理工学研究科数物学分野

³インターメタリックス株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 1 (2012), pp. 36-42

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

© 2012 The Japan Institute of Metals

Effects of Annealing on the Coercivity in Sintered Nd-Fe-B Magnets

Takahiro Akiya¹, Hiroaki Kato^{1,2}, Yasuhiro Une³ and Masato Sagawa³

¹New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579

²Department of Applied Mathematics and Physics, Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Yonezawa 992-8510

³Intermetallics Co., Ltd., Kyoto 615-8245

In order to understand the coercivity enhancement mechanism by annealing in sintered Nd-Fe-B magnets, we performed systematic annealing experiments. It was found that an addition of 0.13% of Cu not only enhance the coercivity but also ease the required cooling condition after annealing to obtain high coercivity. Using single successive annealing technique, we observed a 0.3 MA/m jump in coercivity at annealing temperature $T_a = 640^\circ\text{C}$ for Cu-free Nd-Fe-B magnets and at $T_a = 440\text{--}460^\circ\text{C}$ for Cu containing ones. We also observed sharp reduction of 0.15 MA/m in coercivity for Cu doped sintered Nd-Fe-B magnets at $T_a = 600^\circ\text{C}$. Furthermore, we confirmed a reversible behavior of coercivity at the annealing temperature range which is lower than the optimal annealing temperature. This implies that some kinds of reversible structural natures depending on the temperature are closely related to the coercivity of sintered Nd-Fe-B magnets.

(Received July 6, 2011; Accepted October 11, 2011; Published January 1, 2012)

Keywords: annealing temperature, coercivity, copper small additives, sintered neodymium-iron-boron magnet, post annealing

1. 緒 言

Nd-Fe-B 系焼結磁石(以下, 単に Nd 磁石と呼ぶ)の保磁力は, 焼結後に行われる熱処理で大きく上昇する. Nd 磁石の保磁力の上昇は耐熱温度の向上につながるため, 作製プロセスにおける熱処理工程は重要な位置づけにある. 一方, その熱処理の効果については Nd 磁石の発見を報じた最初の論文¹⁾でも既に検討されているが, その全体像の把握を目的とした系統的な実験結果に関する報告は僅かであり²⁻⁵⁾, メカニズムはまだ完全には理解されていない. したがって, その機構解明は保磁力向上の指針を得る上で一つの重要な課題となっている.

Nd 磁石の保磁力はその微細構造と関係があり, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相表面に存在する Nd-rich 粒界相が非常に重要な役割を演ずる⁶⁾. Vial らは, Al, Cu, Co が微量に添加された一般的な組成の Nd 磁石を用いて, 熱処理による Nd-rich 相の変化と保磁力上昇に関する包括的な議論を行った²⁾. まず熱処理温度 T_a に対して保磁力は緩やかに変化し, $T_a = 520^\circ\text{C}$ で極大値をとることを示した. 次に同試料の熱分析を行い, 昇温時 527°C に吸熱ピークが観測されたことから, 最適熱処理条件では何らかの金相学的変化が起ることを示唆した. さら

に微細構造観察により, 最適熱処理後の主相の二粒子粒界には連続的な Nd-rich 相が形成されることも示した. 現在までに Vial らの結果と矛盾する実験事実は報告されておらず, したがって, 二粒子粒界に Nd-rich 相が薄く広がった微細組織が形成されることが高保磁力を得るための必要条件であると結論できる.

二粒子粒界に広がった Nd-rich 相が保磁力に及ぼす影響についてはいくつかの説が提案されている. 例えば, 各主相粒子を磁的に分断する効果⁷⁾や, 主相表面の結晶磁気異方性を上昇させるという仮説⁸⁾などがある. しかし, いずれも決定的な証拠が得られておらず, それらに否定的な実験結果や論理もある. 一方最近では, 主相表面における Nd-rich 相との界面構造と保磁力との相関を見いだすことを目的とした詳細な構造観察が行われ, Nd-rich 相は単一ではなくいくつかの領域に分類できることがわかってきた. 特に, 高い保磁力を持つ Nd 磁石の粒界には準安定な $\text{C-Nd}_2\text{O}_3\text{-x}$ や非晶質領域が観測され, 一方で hcp- Nd_2O_3 は保磁力の低下を招くものと考えられている⁹⁻¹²⁾. また, 粒界相は主相表面に悪影響を与える場合とそうでない場合があり, 主相表面のナノ構造が保磁力と関係することが示唆されている.

上述のように, Nd 磁石における Nd-rich 相や主相表面のナノ構造と保磁力に関する非常に詳細かつ多くの新しい知見

がここ数年で得られている．一方で Nd 磁石の保磁力はある熱処理温度で最大値をとり，熱処理温度に対して複雑に変化することや，熱処理後の冷却速度にも影響を受けることがわかっている^{2-5,13-16}．また冶金学的知見に基づけば，微量添加物は熱処理の効果を大きく変化させる．特に Nd 磁石中の Cu は，Nd-rich 相の性質や主相表面の界面構造を大きく変化させ，保磁力の大幅な上昇に寄与する¹⁷．それら最新の知見に基づいて，これまで得られている実験結果を再び解釈し直すことは，熱処理と保磁力について議論する上で有意義である．

本論文の目的は，Nd 磁石における熱処理と保磁力の関係を明らかにすることである．そのために，次の二つの研究を行った．一つ目は，一般的に微量添加物として用いられる Al や Cu が，熱処理と保磁力に及ぼす影響について明らかにすることを目的とした．特にこの研究で用いた試料は，Nd-Fe-B 三元系を基準に Al, Cu の添加の有無のみを変えた 4 種類の Nd 磁石を用いている．すなわち，最近盛んに研究されている Nd-Fe-B 三元系薄膜と組成的には近い．第 3 章ではそのようなモデル試料を用いて行った，熱処理温度に対する保磁力の振る舞いについて研究した結果について示す．二つ目は，Co などを含む一般的な添加物組成を有する Nd 磁石を用い，保磁力上昇の機構を明らかにすることを目的とした．そこで第 4 章では，最適熱処理温度以下で観測された保磁力の変化について示す．第 5 章では，今回得られた実験結果についての考察を述べる．

2. 実験方法

2.1 試料

本論文中で用いた試料は次の 2 種類に大別される．

まず第 3 章で示す実験では，Nd-Fe-B 三元系を基準に Al および Cu の微量添加の有無を変えた 4 種類の試料を用いた．それらの ICP 分析で得られた組成と，DSC による熱分析結果を Table 1 および Fig. 1 に示す．なお，それらの詳細については文献 13) で既に述べられているので割愛する．また，試料のサイズは 5 mm×5 mm×5.5 mm で，試料の容易軸は 5.5 mm の辺に平行である．

次に第 4 章で示す実験に供した試料は，インターメタリックス社で試験的に作製された，主相粒径が約 1 μm まで微細化された Nd-Fe-B 系磁石で，焼結直後の試料 (Sample E, $H_c = 1.24 \text{ MA/m}$) と最適熱処理後の試料 (Sample F, $H_c = 1.44 \text{ MA/m}$) の 2 種類である．この焼結磁石の作製に用いられたストリップキャスト原料の組成は，Nd_{27.0}Pr_{4.6}B_{1.0}Cu_{0.10}Al_{0.26}Co_{0.94}Fe_{bal.} (mass%) である．これは工業的に広く用いられている組成や，文献 2) で用いられている試料の組成に近い．ただし，直接試料そのものの組成分析は行っていないため若干の組成ずれは予想されるが，本論文で示す結論には影響しないものと考えられる．

2.2 熱処理実験

3.1 節で示す実験では，熱処理時の試料空間は $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下の真空とし，保持時間は 3 時間とした．冷却時には，

Table 1 The chemical compositions of samples used in this article determined by ICP analysis.¹⁴⁾ (mass%)

Sample	Nd	Fe	B	Al	Cu	Si	Mn	C
A	31.8	65.3	0.98	0.05	<0.005	0.039	0.009	0.085
B	31.7	65.2	0.97	0.13	<0.005	0.037	0.009	0.105
C	32.0	65.0	0.99	0.05	0.137	0.035	0.009	0.089
D	31.6	65.2	0.99	0.13	0.136	0.033	0.010	0.088

Fig. 1 DSC curves traced during heating for samples A-D. The heating rate is 5°C/min.¹⁴⁾

熱処理温度から電気炉の電源を切って冷却する炉冷と，温度をコントロールしながら冷却する徐冷の 2 種類の冷却速度を用いた．それぞれ熱処理温度から冷却した際の冷却速度はおよそ 10°C/min および 2°C/min である．なお，今回“炉冷”と表現したものは，過去の論文中^{13,14)}で“急冷”または“rapid cool”と呼んだものと同じであり，本論文中での“炉冷”の英語表記は“furnace cool”とする．

次に，続く実験では SSA 法 (Single Successive Annealing) を用いて保磁力の熱処理温度依存性について調査した．この方法の詳細および妥当性については文献 15) で詳細に議論しているため割愛する．SSA 法では，まず電気炉の温度を熱処理時の保持温度まであらかじめ加熱しておき，その中へ試料を置くことで熱処理を行った．試料はバルブ付きの片封石英管中に固定した．試料空間の雰囲気は，一旦 10^{-4} Pa 程度までターボ分子ポンプを用いて真空引きした後，熱伝導性を高めることを目的として 10^3 Pa 程度までヘリウムガスを導入した．試料は，電気炉で 30 min 加熱した後，試料の雰囲気を保ったまま水中へ投入することで 100°C/min 程度の冷却速度で急冷した．なお，この SSA 処理を行うにあたり，経験的に得られている関連する事柄を Appendix (1)～(4)に示した．

3.2 節で示す実験では，再生処理 (Appendix (5), (6) 参照) が施された試料 A～D を用いて，熱処理温度 $T_a = 400^\circ\text{C}$ から 800°C まで，熱処理温度の増分 $\Delta T_a = 20^\circ\text{C}$ を用いて

SSA 処理を行った。

第 4 章で示す実験では、試料 E および F について、はじめに熱処理温度 $T_a = 400^\circ\text{C}$ から 510°C まで、 $\Delta T_a = +10^\circ\text{C}$ の刻みで SSA 処理を行った。このプロセスを 1st-run と呼ぶことにする。引き続き、 $T_a = 510^\circ\text{C}$ の状態から、これまでとは逆に $\Delta T_a = -10^\circ\text{C}$ で熱処理温度を下げていき、 $T_a = 400^\circ\text{C}$ まで SSA 処理を行った。さらに保磁力変化の可逆性について調査することを目的として、一旦 $T_a = 400^\circ\text{C}$ まで SSA 処理を行った試料に、再び $T_a = 500^\circ\text{C}$ まで $\Delta T_a = +10^\circ\text{C}$ の刻みで SSA 処理を行った。このプロセスを本論文では 2nd-run と呼ぶ。

2.3 磁気測定

磁気測定には、東栄工業株式会社製パルス励磁型磁気特性評価装置を用いた。印加したパルス磁場の最大値は 6.4 MA/m である。

3. Al および Cu 添加の効果

3.1 添加物組成と保磁力

各試料の保磁力の熱処理温度依存性の結果を Fig. 2 に示す。なお、この実験では後述の方法とは異なり、各実験データに対して各 1 個の試料を用いている。まず Al 添加により保磁力が上昇するが、各熱処理温度で比較するとその差の範囲は 0.1 MA/m 以内である。また Cu 無添加試料では、熱処理温度 $T_a = 500^\circ\text{C}$ から 600°C の範囲で単調に保磁力が減少し、保磁力の値も 0.2 MA/m から 0.4 MA/m の範囲にある。一方 Cu 添加の効果は著しく、最大で 0.8 MA/m 程度の保磁力の上昇が観測され、 1.1 MA/m を超える保磁力も観測されている。

Cu 添加試料では Al 添加による保磁力の違いは僅かであるが、試料 C の炉冷試料では滑らかな変化が観測されるの

Fig. 2 Coercivity, H_c of samples A–D plotted as a function of annealing temperature, T_a .¹⁴⁾ The annealing duration is 3 hours. The cooling rates after the annealing are 20°C/min at maximum (furnace cooled; indicated by filled symbols) and approximately 2°C/min (slow cooled; indicated by opened symbols).

に対し、試料 D の炉冷試料では $T_a = 500^\circ\text{C}$ および 550°C で保磁力が減少している。後述のように、 $T_a = 500^\circ\text{C}$ での保磁力の減少は本質的なものであることを確認しており、非常に狭い温度範囲でのみ観測される現象である。すなわち両者の結果は一見大きく異なるが、Al 添加の影響は小さいと考えれば、ほぼ同じ傾向を示していると考えてよい。さらに Cu 添加試料では炉冷の場合と徐冷の場合で、熱処理温度に対する保磁力の振る舞いに違いが現れている。これは冷却速度が粒界構造に影響し、保磁力に違いをもたらしたことを示唆する。

Cu 添加の効果は Fig. 1 の熱分析結果からも明白であり、Cu を添加しない場合では明瞭なピークが観測されないのに対し、Cu 添加試料では 500°C および 550°C 付近に熱異常が観測されている。それらのピークに対応する物質の同定はできていないが、いずれも Cu が関係した共晶物質の融解によるものと推測され、前者の熱異常は Nd–Cu 二元系に見られる $\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$ 相の共晶温度¹⁸⁾に近い。ただし、三次元アトムプローブ法による詳細な解析により、粒界の組成は Nd と Cu だけではなく、50% 近くの Fe を含んでいることがわかってきており、Nd–Fe–Cu 三元系物質の可能性もある^{6,17)}。

3.2 SSA 法による急冷を行った場合の熱処理と保磁力

Fig. 2 から、すべての試料で徐冷よりも炉冷を行った方が高い保磁力を示すことがわかる。その差は、Cu 無添加の試料では 0.1 MA/m 以内と小さいが、Cu 添加試料では最大で約 0.3 MA/m にも及ぶ。しかし、この実験で用いた炉冷の場合の冷却速度は最大でも 20°C/min 程度を超えることなく、熱処理後に水中へ投入し急冷した場合に到達可能な 100°C/min 以上の冷却速度に比べ十分緩やかである。そこで試料 A–D を用いて改めて次の実験を行い、急冷を行った場合の熱処理と保磁力についてさらに詳細な研究を行った。

まず 4 種類の試料を 700°C から急冷した段階で、Cu 無添加試料の保磁力が大幅に上昇することを確認した。 700°C から急冷した直後、すなわち SSA 処理を行う前の各試料の保磁力は、次のとおりである。試料 A : $0.740 \pm 0.023 \text{ MA/m}$ 、試料 B : $0.794 \pm 0.020 \text{ MA/m}$ 、試料 C : $0.769 \pm 0.014 \text{ MA/m}$ 、試料 D : $0.831 \pm 0.012 \text{ MA/m}$ 。なお、統計に用いたデータ数 N は 5 であり、誤差の値には絶対偏差の二乗和の値を採用した。特筆すべき点は、Cu 無添加試料では Fig. 2 で示した保磁力の最大値に比べ、 0.3 MA/m 程度高い値を示していることである。

Fig. 3 は、試料 A–D で得られた保磁力の熱処理温度依存性である。まず Cu を添加していない試料 A および B では、 $T_a = 400 \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲で熱処理温度の上昇に伴い保磁力は単調に減少した。この傾向は、炉冷や徐冷を行った場合の傾向 (Fig. 2) と一致する。一方、 $T_a > 600^\circ\text{C}$ では僅かに保磁力が上昇をはじめ、 $T_a = 660^\circ\text{C}$ で 0.3 MA/m に及ぶ大幅な保磁力上昇を観測した。さらに高温では、 $T_a = 720^\circ\text{C}$ で一旦保磁力が減少することも観測されているが、ほぼ一定値を取っている。また保磁力の大きさについては、すべての熱処理温度において 0.4 MA/m を超える値が観測されており、この値は炉冷を行った場合に得られた保磁力の最大値を上回って

いる．すなわち，Cu 無添加の Nd 磁石の保磁力は冷却速度と強い関係があり，急冷することで大きな保磁力が得られることがわかった．

一方 Cu を添加した試料 C, D では，過去に報告した実験結果^{15,16)}と同様に $T_a = 430^\circ\text{C}$ 付近で保磁力が極小をとり， $T_a = 480^\circ\text{C}$ 付近で 0.3 MA/m の大幅な保磁力の跳躍が観測された．それ以上の熱処理温度では $T_a = 580^\circ\text{C}$ まではほぼ一定値を示すが， $T_a = 600^\circ\text{C}$ 付近で 0.15 MA/m 程度の保磁力減少がみられた． $T_a > 620^\circ\text{C}$ では熱処理温度の上昇に伴って単調に保磁力が減少し，Cu 無添加試料で見られたような，

660°C 付近における保磁力の上昇は観測されなかった．また試料 D では $T_a = 500^\circ\text{C}$ で保磁力の僅かな極小も観測されている．この実験結果は，Fig. 2 の試料 D に見られる $T_a = 500^\circ\text{C}$ での保磁力の低下と一致する傾向である．

保磁力の値については，SSA 処理で急冷を繰り返した場合，最大でも 1.0 MA/m である．これは炉冷の場合に得られている 1.1 MA/m に比べ若干低いが，熱処理温度に対する傾向もほぼ一致しており， 20°C/min 程度の冷却速度で炉冷した場合でも十分大きな保磁力が得られることがわかった．

4. 最適熱処理温度以下の領域における保磁力上昇現象

3 章で示したとおり，Nd 磁石の保磁力は Cu 添加の有無や熱処理温度，冷却速度に強く影響を受ける．また過去の SSA 法を用いた我々の報告では，試料の最適熱処理前の状態を始点として，熱処理温度に対する保磁力の変化をトレースし， 400°C から 700°C の広い温度範囲における保磁力の熱処理温度に対する振る舞いを明らかにしてきた^{15,16)}．ここで，熱処理プロセスにおいて特に興味を持たれるのは，Al, Cu, Co などを含む一般的な組成の Nd 磁石における保磁力上昇の機構である．Nd 磁石の保磁力は，組成や作製法に依存したある特定の熱処理温度で最大値をとることが経験的にわかっている．通常，熱処理温度に対して保磁力をプロットしたとき，最適熱処理温度に至るまで保磁力が緩やかに上昇していく挙動が観測される²⁻⁵⁾．このことは，磁石の微細構造が保磁力を決定するという観点から見た場合，熱処理温度に対して連続的な微細構造の変化が起っていることを示唆する．

SSA プロセスで得られた，2 種類の初状態の磁石で得られた保磁力の熱処理温度に対する変化を Fig. 4 に示す．Fig. 4(A) は，試料の初状態が焼結直後の状態の試料 (Sample E)

Fig. 3 Coercivity for samples A–D traced by single successive annealing technique. The annealing durations is 30 min. and the cooling rate is 100°C/min (water quenched). Initial state of each sample is just after annealing at 700°C for 2 hours and the subsequent quenching.

Fig. 4 Annealing temperature dependence of coercivity traced using single successive annealing (SSA) method. The initial state of sintered Nd-Fe-B magnets are (A) as sintered and (B) optimally annealed. Firstly, we increased the annealing temperature from $T_a = 400^\circ\text{C}$ to 510°C (1st-run). Subsequently, we decreased T_a from 510°C to 400°C . We then repeated the increasing cycle from $T_a = 400^\circ\text{C}$ to 500°C again (2nd-run). The annealing duration is 30 min. and samples were quenched using water during each cooling stage.

で行った結果であり、実験開始時の保磁力は 1.24 MA/m である。まず 1st-run において、 $T_a = 430^\circ\text{C}$ で保磁力の極小値が観測されている。過去の実験でも同様の傾向が得られており、この現象についてはこの章の最後で考察する。また、 $T_a > 440^\circ\text{C}$ では保磁力は単調に上昇し、 $T_a = 510^\circ\text{C}$ で最大値 $H_c = 1.46 \text{ MA/m}$ を示した。

次に $T_a = 510^\circ\text{C}$ で熱処理を行った状態から熱処理温度を減少させていった場合、 $T_a = 480^\circ\text{C}$ までは 1st-run の実験値とほぼ重なっているが、それ以下の熱処理温度では、 $T_a = 400^\circ\text{C}$ まで単調に減少した。続く 2nd-run では、 $T_a = 440^\circ\text{C}$ まではほぼ一定値を示すとともに、 $T_a > 420^\circ\text{C}$ では 1st-run と 2nd-run の実験結果が一致した。ここで、温度を下げていったときに比べ、2nd-run の結果は 0.03~0.07 MA/m 程度低い保磁力を示した。

一方、最適熱処理後を初状態とした試料 F の場合、実験開始時の保磁力は 1.44 MA/m である (Fig. 4(B) 参照)。まず 1st-run では $T_a < 440^\circ\text{C}$ までは保磁力の単調減少が観測され、 $T_a = 440^\circ\text{C}$ で極小値を示し、それ以上の熱処理温度では単調に上昇した。熱処理温度を減少させていったとき、および 2nd-run の挙動に関しては Fig. 4(A) の結果と非常に類似している。また、1st-run と 2nd-run の結果は、 $T_a > 480^\circ\text{C}$ でほぼ一致することがわかった。

ここで、SSA 法の 1st-run で観測された 430°C 付近の保磁力極小については、これまで多くの試料で観測されているにも拘らず、2nd-run では見られないことから、試料の初状態が 400°C から 430°C で取り得る最小の保磁力よりも高いために観測された極小であると考えられる。すなわち、高保磁力状態から低保磁力状態に遷移していく過程が、 430°C 付近の極小として観測されたものと考えられる。

5. 熱処理と保磁力に関する考察

5.1 Nd 系焼結磁石の保磁力に対する Cu 添加効果

まず Al 添加による保磁力の上昇も観測されているが、保磁力の上昇量は 0.1 MA/m 以内の範囲にとどまり、熱分析結果や保磁力の熱処理温度に対する振る舞いにはほとんど影響が見られなかった。一方 Cu を添加することで保磁力に大幅な上昇が見られただけではなく、DSC 曲線の形状や、熱処理温度に対する保磁力の振る舞いに大きな変化が観測された。Cu は主相中にはほとんど入らず、Nd-rich 粒界相に多く存在していることがわかっていて¹⁷⁾。すなわち、Cu は Nd-rich 粒界相の性質を変化させ、その結果保磁力に大きな変化をもたらすものと考えられる。

また、熱処理後の冷却速度が保磁力に影響することもわかった。本論文では、徐冷、炉冷、急冷の 3 種類の冷却速度で実験を行い、次のような保磁力の大小関係が得られた。

Cu 無添加試料: $H_c(\text{徐冷}) \cong H_c(\text{炉冷}) < H_c(\text{急冷})$

Cu 添加試料: $H_c(\text{徐冷}) < H_c(\text{炉冷}) \cong H_c(\text{急冷})$

特に Cu 無添加試料では、熱処理後に急冷を行うことで、とりわけ高い保磁力が得られている。一方、Cu 添加試料では炉冷の場合と急冷の場合で、保磁力に大きな差は観測されなかった。すなわち、高保磁力を得るためには、Cu 無添加

の場合では急冷が必要であるが、Cu を添加することで冷却速度の条件が比較的緩和されることを示している。このような冷却速度に対する保磁力の違いは、Nd-rich 粒界相の凝固組織が Nd 磁石の保磁力に影響することを示唆している。

さらに、Fig. 3 で示した実験結果から、Cu 無添加試料の場合には $T_a = 640^\circ\text{C}$ から 660°C の間で、Cu 添加試料では $T_a = 440^\circ\text{C}$ から 480°C の間で、それぞれ 0.3 MA/m 程度の保磁力の跳躍が観測されている。また Cu 添加試料では、 $T_a = 580^\circ\text{C}$ から 620°C の間で 0.15 MA/m 程度の保磁力の減少も起っている。それぞれの熱処理温度において、明瞭な熱異常は DSC で観測されていないが、例えば Cu 添加試料の場合の 500°C 付近のピークは、粒界における液相の出現を示唆するものであり、 500°C から 600°C の温度範囲において保磁力が一定値を示すことと関係がある可能性がある。現段階では具体的に微細構造がどのように変化していくかに言及することはできないが、一般に主相表面のナノ構造が保磁力を強く支配していると考えられていることからすると、保磁力の大きな変化の前後では微細構造にも大きな変化が起っていると予想できる。今後、その構造変化を調査することで、微細構造と保磁力の相関についての明快な関係が得られるものと期待できる。

5.2 最適熱処理温度以下における保磁力の可逆的变化

第 4 章で示したように、保磁力の熱処理温度に対する可逆的な挙動が観測された。本節ではその現象について考察を行う。

まず、1st-run の実験に続いて熱処理温度を下げていった時と、2nd-run の時で、熱処理温度に対する保磁力の値に差が見られるが、これは熱処理の履歴を考えることで理解できる。例えば $T_a = 450^\circ\text{C}$ の実験結果に関しては、温度を下げていった場合には $T_a = 460^\circ\text{C}$ の高保磁力状態からの遷移であるのに対し、2nd-run の場合には $T_a = 440^\circ\text{C}$ からの低保磁力状態からの遷移である。今回の実験では、熱処理時間を 30 分としているため、熱処理時に生ずる何らかの遷移の途中で試料の熱処理を打ち切ってしまうと考えると、履歴の効果によって実験結果を了解できる。

次に、熱処理によるネオジム磁石の保磁力は、Vial らの論文²⁾で示されているように、粒界構造に強く影響を受ける。すなわち Fig. 4 の実験結果の解釈に対して、粒界構造が熱処理時の保持温度に対して可逆的であるかどうかが論点となり得る。もし粒界構造が熱処理温度に対して可逆的に変化すると考えた場合には、保磁力の可逆的变化の挙動は容易に説明できる。一方、一旦最適熱処理によって主相の二粒子粒界に連続的な Nd-rich 粒界相が形成された後、それよりも低い温度では構造変化が起らないと仮定すると、保磁力の可逆的变化の挙動は粒界の構造変化ではなく、主相表面のナノ構造変化が関係すると推測できる。一般に、主相表面のナノ構造の乱れは、結晶磁気異方性エネルギーを低下させるため、保磁力の低下を招くものと考えられる。例えば、考えられる機構の一つとして、Matsuura らが示したような主相表面における Nd-rich 相との異相界面の構造が挙げられる。現段階では Nd-rich 相の構造が主相に直接影響するかどうか

かは定かではないが、何らかの理由で熱処理時の保持温度が主相の表面構造を可逆的に変化させるとすれば、今回観測された可逆的な保磁力の挙動を説明できる。

また、試料 E, F のどちらでも 1st-run で $T_a = 430^\circ\text{C}$ 付近に保磁力の極小が見られた。一方、どちらの試料でも 2nd-run では $T_a = 400 \sim 430^\circ\text{C}$ の範囲で保磁力はほぼ一定値をとっている。それらのことから、1st-run における保磁力の極小は、試料の初状態が、 400°C 付近でとり得る保磁力よりも高い保磁力を示す状態だったために見られた現象であると思われる。ここで、Cu が添加された Nd 系焼結磁石の保磁力は 400°C 付近で小さな値をとり、 440°C 付近で大幅に上昇することも注目すべき点であり、今後、保磁力上昇機構の解明を目的とした詳細な主相表面のナノ構造変化についての研究が必要である。

6. ま と め

Nd-Fe-B 系焼結磁石の熱処理と保磁力の関係を明らかにすることを目的として、Al および Cu の添加の有無を変えた一連の試料および一般的な添加物組成を有する微細化試料を用いて、保磁力の熱処理温度に対する振る舞いについて詳細に研究を行った。

Cu 無添加試料では、急冷を行うことで保磁力が大幅に上昇することがわかった。一方 Cu 添加試料では炉冷程度の冷却速度でも十分高い保磁力が得られることを確認した。また、Cu 添加の有無で保磁力の熱処理温度依存性の振る舞いも大きく変化し、それぞれ特徴的な温度で保磁力の跳躍や現象が起ることがわかった。

さらに、一般的な添加物組成を有する Nd 磁石では、保磁力が熱処理温度に対して徐々に上昇し、最適熱処理温度以下では可逆的な保磁力変化が起ることがわかった。このことは、Nd 磁石の保磁力を決定する要因の一つは、 400°C から 500°C 付近で磁石内部において起る可逆的な変化と関係すると考えられる。

以上の結果から、Nd 磁石の保磁力の変化は様々な熱処理条件によって変化することがわかった。今後は、大きく保磁力が変化する熱処理条件の前後で微細構造観察を実施し、保磁力に強く影響する組織や主相の表面状態に関する知見を獲得していきたい。

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「希少金属代替材料プロジェクト、希土類磁石向けジスプロシウム使用量低減技術開発」の支援を受けて行われた。

文 献

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, T. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: J. Appl. Phys. **55**(1984) 2083-2087.
- 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) V. P. Menushenkov and A. G. Savchenko: J. Magn. Magn. Mater. **258-259**(2003) 558-560.
- 4) A. G. Popov, T. Z. Puzanova, V. S. Gaviko, D. Y. Vasilenko and V. P. Vyatkin: Phys. Met. Metall. **101**(2006) 538-546.

- 5) J. J. Ni, T. Y. Ma, Y. R. Wu and M. Yan: J. Magn. Magn. Mater. **322**(2010) 3710-3713.
- 6) W. F. Li, T. Ohkubo and K. Hono: Acta Mater. **57**(2009) 1337-1346.
- 7) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo and K. Hono: J. Appl. Phys. **107**(2010) 09A745-1-3.
- 8) K. Makita and O. Yamashita: J. Appl. Phys. Lett. **74**(1999) 2056-2058.
- 9) T. Fukagawa and S. Hirose: J. Appl. Phys. **104**(2008) 013911-1-6.
- 10) M. Matsuura, R. Goto, N. Tezuka and S. Sugimoto: Mater. Trans. **51**(2010) 1901-1904.
- 11) T. Fukagawa, T. Ohkubo, S. Hirose and K. Hono: J. Magn. Magn. Mater. **322**(2010) 3346-3350.
- 12) T.-H. Kim, S.-R. Lee, D.-H. Kim, S. Nam-Kung and T.-S. Jang: J. Appl. Phys. **109**(2011) 07A703-1-3.
- 13) T. Akiya, H. Kato, M. Sagawa, K. Koyama and T. Miyazaki: J. Magn. Soc. Jpn. **30**(2006) 447-454.
- 14) T. Akiya, H. Kato, M. Sagawa and K. Koyama: IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **1**(2009) 012034-1-6.
- 15) T. Akiya, F. Sato, Y. Une, M. Sagawa and H. Kato: J. Magn. Soc. Jpn. **34**(2010) 242-247.
- 16) T. Akiya, F. Sato, Y. Une, M. Sagawa, K. Takahashi and H. Kato: J. Japan Inst. Metals **75**(2011) 193-197.
- 17) W. F. Li, T. Ohkubo, T. Akiya, H. Kato and K. Hono: J. Mater. Res. **24**(2009) 413-420.
- 18) M. M. Carnasciali, G. A. Costa and E. A. Franceschi: J. Less-Common Met. **92**(1983) 97.

Appendix

これまで多くの試料を用いて熱処理と保磁力に関する研究を行い、その過程で得られているいくつかの経験則について、補遺として記す。なお、以下の経験則については多くの場合成立するが、試料によっては例外が起ることも確認している。また(5)の再生処理実験については、統計の観点から実験数が不十分であり、系統的な実験も実施していないことなどから、誤差の値については目安値である。さらに、すべての現象に矛盾のない一貫した説明を与えるには至っていない。したがって、今後詳しい検討が必要であることに注意されたい。

(1) 5 mm 角サイズの試料を用いた場合、試料空間の熱伝導性が十分良ければ、電気炉の温度が設定温度に到達した後約 10 分で温度は均一となる。7 mm 角サイズの試料の場合も、15 分程度で所定の温度に達する。一方、試料が真空断熱されている条件下では、1 時間以上加熱しても温度が上がりにくい場合がある。

(2) 熱処理時間に対して保磁力は、 $\pm 5\%/h$ の範囲内で単調に変化する傾向にある。ただし、3 時間を超える熱処理時間に関しては実験データが乏しく、長時間の場合は不明である。またこの知見は、保磁力の熱処理温度依存性の調査を目的とした実験に対しては、熱伝導性を高めた条件下で 30 分程度熱処理を行えば十分であることを意味する。

(3) Nd 磁石の保磁力は、熱処理時の保持温度から冷却した時の冷却速度に強く影響を受ける。特に試料が真空断熱されている場合は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上の冷却速度の制御はほぼ不可能であり、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上の冷却速度を適用する場合には、その前の段階で試料空間に不活性なキャリアガスを導入する必要がある。

(4) 800°C 以下の熱処理時における試料空間の真空度は、冷却速度以外の条件、例えば熱処理時間などには影響しない。ただし、本実験では 10^3 Pa (10^{-2} atm) よりも低圧側で

しか実験を行ったことはないため、より高圧側における影響についての知見はない。

(5) 一旦 500°C 付近で熱処理を行った試料に対し、700～800°C の加熱状態で 1 時間程度保持した後 100°C/min 程度の冷却速度で急冷した場合、試料の初期状態に依らず保磁力は 10% の範囲内で分散し、再び 500°C 付近の熱処理を行うことが可能になる。すなわち、熱処理履歴のリセットが可能であることを示唆するが、酸化や拡散、主相の粒成長など、

非可逆的な現象が起こる場合は除外される。本論文ではこの処理のことを「再生処理」と呼んでいる。

(6) 再生処理を施した試料を用いて再び 500°C 付近で熱処理を行った場合、保磁力の値は 10% の誤差範囲内で保磁力は分散し、その中心値は、焼結後に初めて 500°C 程度で熱処理を行った場合の、通常のプロセスで得られる値とおおむね一致する。