Nd-Fe-Cu 3 元系状態図の熱力学的解析

佐伯成駿^{1,*1} 堀野祐司¹ Luo Jinya² 榎木勝徳³ 大谷博司³

¹東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料科学専攻

²九州工業大学大学院工学府

³東北大学多元物質科学研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 81, No. 1 (2017), pp. 32-42

Special Issue on Microstructure and Local Magnetism Near Grain Boundaries of Nd-Fe-B Permanent Magnets and Their Impacts on Coercivity

© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

Thermodynamic Analysis of Phase Equilibria in the Nd-Fe-Cu Ternary System

Michitoshi Saeki^{1,*1}, Yuji Horino¹, Luo Jinya², Masanori Enoki³ and Hiroshi Ohtani³

¹Department of Material Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

²Graduate School of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu 804-8550

³Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577

A thermodynamic assessment of the Nd-Fe-Cu system was attempted using the CALPHAD method, to clarify an effect of Cu addition to the permanent magnets based on Nd₂Fe₁₄B phase. The regular solution model was applied to liquid phase and solid solutions. Intermediate compounds were described as stoichiometric phases. The formation enthalpy of δ (Nd₆Fe₁₃Cu) phase was evaluated using the first-principles calculation. The result was introduced to the optimization process with some experimental phase boundary data. In the calculated liquidus projection of the ternary system, it is characteristic that the two-phase separation of the liquid phase exists between Fe-rich and (Nd, Cu)-rich regions. The ternary eutectic reaction E₁: (L) $\rightleftharpoons$ β NdCu + (α Nd) + δ occurs in the Nd-rich region and the reaction temperature is estimated about 508.6°C. [doi:10.2320/jinstmet.JA201605]

(Received July 4, 2016; Accepted August 18, 2016; Published December 25, 2016)

Keywords: phase diagram, CALPHAD (calculation of phase diagrams) method, thermodynamic analysis, neodymium-iron-boron permanent magnets, grain boundary

1. 緒 言

1982年に開発された Nd₂Fe₁₄B 相を主相とするネオジム磁石¹⁾は、優れた磁気特性を有しているため、ハードディスクドライブなどの電子機器や、電気自動車など幅広い分野で実用に供されている。その一方で、駆動用モータとしての利用増加に伴い、モータの動作温度域である 150~200°C ではネオジム磁石の保磁力が低下する問題が顕在化した。そのため特に高温域における保磁力の改善は、ネオジム磁石の実用化における重要な課題の一つである。そのような状況を背景として、近年 Nd-Cu 共晶合金を利用した保磁力改善の手法が提案された²⁾。この手法では水素化-不均化-脱水素-再融合法(以下 HDDR 法とする)³⁾によって作製された Nd₂Fe₁₄B 相の磁粉に、Nd-Cu 共晶合金を粒界に沿って浸透させることで高い保磁力の発現を実現している。従って結晶粒界における Cu の挙動の理解がネオジム磁石の高保磁力化の基礎的知見として重要であるが、Nd₂Fe₁₄B 結晶粒界における Cu の役割を熱力学的に議論した報告はない。

そこで本研究では、ネオジム磁石を構成する Nd-Fe-Cu 3 元系の状態図を熱力学的に解析し、その結果を用いてネオジ

ム磁石の粒界における Cu の挙動を調べた。

2. 解 析 方 法

Nd-Fe-Cu 3 元系の実験状態図によれば、空間群 *Pnma* の構造を有する α NdCu 相の Cu サイトに Fe が置換型固溶することが明らかにされているが⁴⁾、この 3 元化合物の熱力学的物性に関する実験報告はない。そこで本章では、はじめに α Nd(Fe, Cu) 相の生成自由エネルギーを電子論的に計算する手順を説明する。さらにこの 3 元系の熱力学的解析に必要な各相の自由エネルギーモデルについて説明する。

2.1 クラスター展開・変分法による α Nd(Fe, Cu) 相の生成自由エネルギーの計算

α NdCu 相へ Fe が置換型固溶した α Nd(Fe, Cu) 相の生成自由エネルギーをクラスター展開・変分法(Cluster Expansion-Cluster Variation Method: 以下 CE-CVM とする)^{5,6)}により計算した。クラスター展開・変分法は、個々のクラスターのエネルギーであるクラスター有効相互作用(Effective Cluster Interaction: 以下 ECI とする)と、その配置のエントロピーより自由エネルギーを計算する手法であり、その詳細は参考文献⁷⁾に記述したのでここでは紙面の都合上割愛する。

Fig. 1 に α Nd(Fe, Cu) の結晶構造を示した。本研究では黒

*1 東北大学大学院生(Graduate Student, Tohoku University)

Fig. 1 Schematic illustration of $\alpha\text{Nd}(\text{Fe}, \text{Cu})$ structures. The alphabet put on vertices denotes atomic sites given in Table 1.

Table 1 Values of ECI for clusters. The alphabet in the third column corresponds to those put on the vertices in Fig. 1.

N	Type	Site	ECI(meV/site)
1	null		0.146919389
2	point	A	89.7677914
3	pair	A, B	-169.437210
4	pair	A, C	35.6669284
5	pair	A, D	32.5177869
6	pair	A, G	-7.63028325
7	pair	A, I	-14.2452458
8	pair	D, F	49.6720676
9	triangle	A, C, D	9.23083047
10	triangle	A, C, H	-4.42879532
11	triangle	A, D, F	-7.57793690
12	triangle	A, D, G	9.23083049
13	triangle	A, G, I	8.46502103
14	tetrahedron	A, D, F, G	-30.8648933

丸で示した Nd のサイトは常に Nd が占有し、白丸で示した Cu, Fe のサイトの配置のみが固溶によって入れ替わる構造モデルを用い、配列の異なる計38個の規則構造のエネルギーを第一原理計算から求め、CE-CVM 計算を行った。占有演算子 σ_i は Fe がサイト i を占有した場合を 1 に、Cu が占有した場合を 0 に取るよう定義した。また CE-CVM で考慮するクラスターは 4 体のクラスターまでを含む計14個のクラスターを選択した。計算に用いた各クラスターの構造と ECI の値を Table 1 に示した。サイトのアルファベットは Fig. 1 の原子位置に対応している。これらの ECI を用いて 1000℃, 1250℃, 1500℃ における $\alpha\text{Nd}(\text{Fe}, \text{Cu})$ 相の生成自由エネルギーを計算し、熱力学解析で用いた。

2.2 自由エネルギーへの格子振動の寄与

$\alpha\text{Nd}(\text{Fe}, \text{Cu})$ 相の生成自由エネルギーを厳密に計算するためには、2.1. で求めた CE-CVM による自由エネルギーに対して、さらに格子振動によるエントロピーを考慮する必要がある。しかし全組成領域において、この格子振動の効果を取り入れた計算を行うことは計算時間の問題から困難である。そ

こで本研究では、 $\alpha\text{Nd}(\text{Fe}, \text{Cu})$ 相の終端組成に対応する αNdFe および αNdCu の格子振動のエントロピーを評価し、固溶領域ではその組成平均で近似してこの効果を考慮することにした。実際の計算ではデバイ・グリュナイゼンモデル⁸⁻¹⁰⁾を用いて αNdFe 相の有限温度における生成自由エネルギーを評価した。

この手法では、調和振動子によって格子振動を近似し、それにデバイ模型を適用することで、有限温度における振動の効果を取り入れた自由エネルギーを計算する。まず、デバイ温度とその体積依存性を定義するグリュナイゼン定数を求めるために、第一原理計算から αNdFe 相の基底状態における生成エネルギーの体積依存性を求め、求めた体積依存性を式 (1) に示した Morse ポテンシャルでフィッティングした。

$$E(r) = A + D \cdot \exp\{-2\lambda \cdot (r - r_0)\} - 2D \cdot \exp\{-\lambda \cdot (r - r_0)\} \quad (1)$$
式 (1) 中の A, D, λ, r_0 がフィッティングパラメータであり、Morse ポテンシャルでは対象とする相の体積を剛体球モデルで近似している。生成エネルギーの体積依存性より決定した 4 つのフィッティングパラメータより平衡体積 ($r = r_0$) における体積弾性率とデバイ温度はそれぞれ式 (2), (3) のように表される。

$$B(r_0) = \frac{D\lambda^2}{6\pi r_0} \quad (2)$$

$$\Theta_{D(r=r_0)} = \left(48\pi^5\right)^{\frac{1}{6}} \frac{\hbar}{k_B} k(v) \sqrt{\frac{r_0 B(r_0)}{M}} \quad (3)$$

ここで $\hbar$ はプランク定数を 2π で除したディラック定数、 k_B はボルツマン定数、 M は対数平均原子量¹⁰⁾ で $k(v)$ は式 (4) で表されるポアソン比 v の関数であり、本研究ではポアソン比を 0.25 として解析を行った。

$$k(v) = \left[\frac{2}{3} \left\{ \frac{2(1+v)}{3(1-2v)} \right\}^{\frac{3}{2}} + \frac{1}{3} \left\{ \frac{1+v}{3(1-v)} \right\}^{\frac{3}{2}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

これらのパラメータを用いることで、平衡体積における定積比熱は式 (5) によって導出できる。

$$\begin{aligned} C_V(r=r_0) &= (T, \Theta_{D(r=r_0)}) = 3Rf_D \left(\frac{\Theta_{D(r=r_0)}}{T} \right) \\ &= 3R \cdot 3 \left(\frac{T}{\Theta_{D(r=r_0)}} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_{D(r=r_0)}}{T}} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx \end{aligned} \quad (5)$$

ここで f_D はデバイ関数である。デバイ温度の体積依存性を定義するグリュナイゼン定数には、Dugdale ら¹¹⁾ の値を用いた。用いたグリュナイゼン定数 γ はモースポテンシャルのフィッティングパラメータを用いて式 (6) のように表すことができる。

$$\gamma = \frac{\lambda r_0}{2} \quad (6)$$

このグリュナイゼン定数とデバイ温度との間には式 (7) のような関係がある。

$$\frac{\Theta_D}{\Theta_{D(r=r_0)}} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^\gamma = \left(\frac{r_0}{r} \right)^{3\gamma} \quad (7)$$

式 (7) より平衡体積以外のデバイ温度 Θ_D を導出でき、各体積におけるヘルムホルツ自由エネルギーの温度依存性が式 (8) のように与えられる。

$$F(T, V) = E(V) + \frac{9}{8} R \Theta_D - RT \left[f_D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) - 3 \ln \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{\Theta_D}{T} \right) \right\} \right] \quad (8)$$

式(8)はヘルムホルツの自由エネルギーを表しているが、各温度における $F(V)$ の極小点から有限温度における平衡体積を求めると、その平衡体積における生成自由エネルギーは、各体積が昇温にともなう変化する自由エネルギーと同義でありギブスによる自由エネルギーである。そこで本研究では、各温度における式(8)の体積を変数とした際の極小値を求めるために式(9)に示した Birch-Murnaghan の状態方程式¹²⁾を用いた。

$$F(V) = E(V_0) + \frac{9}{16} \left[B_0 V_0 \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\}^3 B'_0 + \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\}^2 \left\{ 6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right\} \right] \quad (9)$$

ここで $E(V_0)$ は平衡体積 V_0 における基底状態の生成エネルギー、 B_0 は平衡体積における体積弾性率、 B'_0 は体積弾性率の圧力に対する一階微分である。式(9)を用いたフィッティング解析より平衡体積が得られるので、各温度の平衡体積における生成自由エネルギーを熱力学解析に用いた。

2.3 各相のギブス自由エネルギーの記述

Nd-Fe-Cu 3 元系は液相(L)、一次固溶体相である bcc 相(β Nd, α Fe, δ Fe), fcc 相(γ Fe, γ Cu), dhcp 相(α Nd), 金属間化合物である Nd₂Fe₁₇(空間群 $R\bar{3}m$)¹³⁾, Nd₅Fe₁₇($P6_3/mcm$)¹⁴⁾, NdCu₆($Pnma$)¹⁵⁾, NdCu₅($P6/mmm$)¹⁶⁾, NdCu₄(結晶構造不明), Nd₂Cu₇(結晶構造不明), NdCu₂($Imma$)¹⁷⁾, α CuNd($Pnma$)¹⁶⁾, β CuNd(結晶構造不明), δ (Nd₆Fe₁₃Cu, $I4/mcm$)¹⁸⁾から構成される。これらの各相のギブス自由エネルギーを以下のように記述した。なお、例えば β Nd, α Fe, δ Fe の各相は同じ結晶構造であるため熱力学モデルの上では1つの相として取り扱っているが、状態図の標記上は Fe-rich な領域の固溶体を(α Fe), (δ Fe), Nd-rich な領域の固溶体を(β Nd)として異なる記述を用いた。(γFe), (γCu)についても同様である。

2.3.1 液相、一次固溶体相の自由エネルギー

本研究では液相、および bcc 相、fcc 相の各一次固溶体相の自由エネルギーを正則溶体モデルによって記述した。この記述による 3 元系 ϕ 相($\phi = L, bcc, fcc$) 1 mol あたりのギブス自由エネルギーは式(10)のように表すことができる。

$$G^\phi = x_{Cu} {}^\circ G_{Cu}^\phi + x_{Fe} {}^\circ G_{Fe}^\phi + x_{Nd} {}^\circ G_{Nd}^\phi + RT(x_{Cu} \ln x_{Cu} + x_{Fe} \ln x_{Fe} + x_{Nd} \ln x_{Nd}) + x_{Cu} x_{Fe} L_{Cu, Fe}^\phi + x_{Cu} x_{Nd} L_{Cu, Nd}^\phi + x_{Fe} x_{Nd} L_{Fe, Nd}^\phi + x_{Cu} x_{Fe} x_{Nd} L_{Cu, Fe, Nd}^\phi \quad (10)$$

ここで x_i は元素 i のモル分率、 R は気体定数、 T は絶対温度である。 ${}^\circ G_i^\phi$ は ϕ 相における元素 i の自由エネルギーであり、一般に lattice stability パラメータと呼ばれ、絶対温度 T の関数として式(11)のように与えられる。

$${}^\circ G_i^\phi - {}^\circ H_i^{\text{ref}} = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^3 + FT^7 + IT^{-1} + JT^{-9} \quad (11)$$

ここで各係数 A, B などは定数で、 ${}^\circ H_i^{\text{ref}}$ は $T = 298 \text{ K}$ における基準状態での元素 i の 1 mol あたりのエンタルピーである。本解析では、各元素の lattice stability パラメータに Dinsdale¹⁹⁾による推奨値を用いた。各元素のパラメータを Table 2 にまとめた。なお dhcp 相については元素の固溶を考慮せず、lattice stability パラメータのみで記述した。また、式(10)中の $L_{i,j}^\phi$ は ϕ 相における元素 i と j の間の相互作用パラメータであり、Redlich-Kister²⁰⁾の多項式にしたがって、式(12)に示した組成依存性を与えた。

$$L_{i,j}^\phi = {}^0 L_{i,j}^\phi + {}^1 L_{i,j}^\phi (x_i - x_j) + {}^2 L_{i,j}^\phi (x_i - x_j)^2 + {}^3 L_{i,j}^\phi (x_i - x_j)^3 \quad (12)$$

さらに ${}^n L_{i,j}^\phi$ には定数 a', b' および c' を用いて式(13)に示す温度依存性を与えた。

$${}^n L_{i,j}^\phi = a' + b' T + c' T \ln T \quad (13)$$

また式(10)中の $L_{Cu, Fe, Nd}^\phi$ は Cu, Fe, Nd 原子間の 3 元系相互作用パラメータであり、Hillert²¹⁾が提唱した式(14)を適用した。

$$L_{Cu, Fe, Nd}^\phi = x_{Cu} {}^0 L_{Cu, Fe, Nd}^\phi + x_{Fe} {}^1 L_{Cu, Fe, Nd}^\phi + x_{Nd} {}^2 L_{Cu, Fe, Nd}^\phi \quad (14)$$

${}^n L_{Cu, Fe, Nd}^\phi$ に対しては式(13)で示した 2 元系の相互作用パラメータと同様の温度依存性を与えた。

2.3.2 化学量論化合物相

2 元系化学量論化合物相である Nd₂Fe₁₇, Nd₅Fe₁₇, NdCu₆, NdCu₅, NdCu₄, Nd₂Cu₇, NdCu₂ および 3 元系 δ 相については、副格子モデル²²⁾による化学量論化合物として自由エネルギーを表した。例えば化学量論化合物 Nd_nFe_m 相 1 mol あたりの自由エネルギーは式(15)のように記述できる。

$$G_{Fe: Nd}^{Fe_m Nd_n} - m {}^\circ G_{Fe}^{\text{ref}} - n {}^\circ G_{Nd}^{\text{ref}} = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^3 \dots \quad (15)$$

ここで ${}^\circ G_{i,j}^\phi$ は第1副格子に i が、第2副格子に j が占有している規則構造 ϕ 相のギブス自由エネルギーであり、“:”は各副格子の区切りを表している。また ${}^\circ G_i^{\text{ref}}, {}^\circ G_j^{\text{ref}}$ はそれぞれ、基準状態で安定な構造の元素 i, j 1 mol あたりのギブス自由エネルギーである。

2.3.3 α NdCu, β NdCu 相

α NdCu, β NdCu 相については、Cu サイトに対する Fe の置換型固溶を考慮した 2 副格子モデル(Cu, Fe)_{0.5}(Nd)_{0.5}を適用した。この熱力学モデルを用いると、例えば α NdCu 相 1 mol あたりのギブス自由エネルギーは式(16)で記述できる。

$$G^{\alpha(Cu, Fe)Nd} = y_{Cu}^{(1)} G_{Cu: Nd}^{\alpha(Cu, Fe)Nd} + y_{Fe}^{(1)} G_{Fe: Nd}^{\alpha(Cu, Fe)Nd} + 0.5RT(y_{Cu}^{(1)} \ln y_{Cu}^{(1)} + y_{Fe}^{(1)} \ln y_{Fe}^{(1)}) + y_{Cu}^{(1)} y_{Fe}^{(1)} L_{Cu, Fe: Nd}^{\alpha(Cu, Fe)Nd} \quad (16)$$

ここで $y_i^{(n)}$ は第 n 副格子における i 原子の格子占有率であり、 L は各副格子中での異種原子間の相互作用パラメータである。また L 中の添字“:”は同じ副格子中での元素の区切りを表している。

2.3.4 自由エネルギーに対する磁気変態の寄与

磁気変態を有する相のギブス自由エネルギーは、式(17)に示すように、非磁性項 G_{nonmag}^ϕ に磁性項 G_{mag}^ϕ を加えて記述した。

Table 2 Lattice stability parameters for Nd, Fe and Cu. The unit of energy is expressed in 1 mole of atoms.

Element	Phase	Thermodynamic parameters	Temperature, T/K
Nd	(L)	$= -3351.187 + 109.517314T - 27.0858T \ln T + 0.556125 \times 10^{-3}T^2 - 2.6923 \times 10^{-6}T^3 + 34887T^{-1}$	$298.15 < T < 300$
		$= 5350.01 - 86.593963T + 5.357301T \ln T - 46.955463 \times 10^{-3}T^2 - 6.860782 \times 10^{-6}T^3 + 374380T^{-1}$	$300 < T < 1128$
		$= -16335.232 + 268.625903T - 48.7854T \ln T$	$1128 < T < 1800$
	(αNd)	$= -8402.93 + 111.10239T - 27.0858T \ln T + 0.556125 \times 10^{-3}T^2 - 2.6923 \times 10^{-6}T^3 + 34887T^{-1}$	$298.15 < T < 900$
		$= -6984.083 + 83.662617T - 22.7536T \ln T - 4.20402 \times 10^{-3}T^2 - 1.802 \times 10^{-6}T^3$	$900 < T < 1128$
		$= -225610.846 + 1673.040749T - 238.1828733T \ln T + 78.615997 \times 10^{-3}T^2 - 6.048207 \times 10^{-6}T^3 + 38810350T^{-1}$	$1128 < T < 1799$
	(βNd)	$= -25742.331 + 276.257088T - 48.7854T \ln T$	$1799 < T < 1800$
		$= -6965.635 + 110.556109T - 27.0858T \ln T + 0.556125 \times 10^{-3}T^2 - 2.6923 \times 10^{-6}T^3 + 34887T^{-1}$	$298.15 < T < 400$
		$= 7312.2 - 153.033976T + 14.9956777T \ln T - 50.479 \times 10^{-3}T^2 - 7.287217 \times 10^{-6}T^3 - 8318107T^{-1}$	$400 < T < 1128$
	$(\gamma Fe, \gamma Cu)$	$= -18030.266 + 239.677322T - 44.5596T \ln T$	$1128 < T < 1289$
		$= 334513.017 - 2363.919899T + 311.409193T \ln T - 156.030778 \times 10^{-3}T^2 + 12.408421 \times 10^{-6}T^3 - 64319604T^{-1}$	$1289 < T < 1799$
		$= -24495.579 + 274.879155T - 48.7854T \ln T$	$1799 < T < 1800$
Fe	(L)	$= -7902.93 + 111.10239T - 27.0858T \ln T + 0.556125 \times 10^{-3}T^2 - 2.6923 \times 10^{-6}T^3 + 34887T^{-1}$	$298.15 < T < 900$
		$= -6484.083 + 83.662617T - 22.7536T \ln T - 4.20402 \times 10^{-3}T^2 - 1.802 \times 10^{-6}T^3$	$900 < T < 1128$
		$= -225110.846 + 1673.040749T - 238.1828733T \ln T + 78.615997 \times 10^{-3}T^2 - 6.048207 \times 10^{-6}T^3 + 38810350T^{-1}$	$1128 < T < 1799$
	(αFe)	$= -25242.331 + 276.257088T - 48.7854T \ln T$	$1799 < T < 1800$
		$= 13265.87 + 117.57557T - 23.5143T \ln T - 4.39752 \times 10^{-3}T^2 - 0.058927 \times 10^{-6}T^3 + 77359T^{-1} - 3.67516 \times 10^{-21}T^7$	$298.15 < T < 1811$
		$= -10838.83 + 291.302T - 46T \ln T$	$1811 < T < 6000$
	(γFe)	$= 1225.7 + 124.134T - 23.5143T \ln T - 4.39752 \times 10^{-3}T^2 - 0.058927 \times 10^{-6}T^3 + 77359T^{-1}$	$298.15 < T < 1811$
		$= -25383.581 + 299.31255T - 46T \ln T + 2.29603 \times 10^{31}T^{-9}$	$1811 < T < 6000$
		$T_{cFe}^{(\alpha Fe)} = 1043, \beta_{Fe}^{(\alpha Fe)} = 2.22$	$298.15 < T < 6000$
	$(\beta Nd, \alpha Fe)$	$= -236.7 + 132.416T - 24.6643T \ln T - 3.75752 \times 10^{-3}T^2 - 0.058927 \times 10^{-6}T^3 + 77359T^{-1}$	$298.15 < T < 1811$
		$= -27097.396 + 300.252559T - 46T \ln T + 2.78854 \times 10^{31}T^{-9}$	$1811 < T < 6000$
		$T_{cFe}^{(\gamma Fe)} = -201, \beta_{Fe}^{(\gamma Fe)} = -2.1$	$298.15 < T < 6000$
Cu	(L)	$= 5194.277 + 120.973331T - 24.112392T \ln T - 2.65684 \times 10^{-3}T^2 + 1.29223 \times 10^{-7}T^3 + 52478T^{-1} - 5.8489 \times 10^{-21}T^7$	$298.15 < T < 1357.77$
		$= -46.545 + 173.881484T - 31.38T \ln T$	$1357.77 < T < 3200$
	(γCu)	$= -7770.458 + 130.485235T - 24.112392T \ln T - 2.65684 \times 10^{-3}T^2 + 1.29223 \times 10^{-7}T^3 + 52478T^{-1}$	$298.15 < T < 1357.77$
		$= -13542.026 + 183.803828T - 31.38T \ln T + 3.64167 \times 10^{29}T^{-9}$	$1357.77 < T < 3200$
	$(\beta Nd, \alpha Fe)$	$= -3753.458 + 129.230235T - 24.112392T \ln T - 2.65684 \times 10^{-3}T^2 + 1.29223 \times 10^{-7}T^3 + 52478T^{-1}$	$298.15 < T < 1357.77$
		$= -9525.026 + 182.548828T - 31.38T \ln T + 3.64167 \times 10^{29}T^{-9}$	$1357.77 < T < 3200$

$$G^\phi = G_{\text{nonmag}}^\phi + G_{\text{mag}}^\phi \quad (17)$$

ここで磁性項 G_{mag}^ϕ については Inden²³⁾ が提唱し, Hillert ら²⁴⁾ によって修正された式(18)を用いた.

$$G_{\text{mag}}^\phi = RT \cdot f(\tau) \ln(\beta + 1) \quad (18)$$

式(18)中の τ は, 合金の磁気変態温度 T_c を用いて T/T_c と定義される値で, β は合金のボーア磁子数を示す. また関数 $f(\tau)$ は式(19), (20)のように表すことができる.

$$f(\tau) = 1 - \frac{1}{A} \left\{ \frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right\} \quad \text{for } \tau < 1 \quad (19)$$

$$f(\tau) = -\frac{1}{A} \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right) \quad \text{for } \tau \geq 1 \quad (20)$$

ここで A は式(21)のように表される.

$$A = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \quad (21)$$

式(21)において p は結晶構造に依存するパラメータであり, bcc 構造では $p = 0.4$ であり, その他の構造では $p = 0.28$ である.

3. 計算結果と考察

3.1 熱力学的解析

本節では, はじめに Nd-Fe-Cu 3 元系を構成する各 2 元系と 3 元系の実験情報を整理し, 相平衡の概要を説明する. さらに Nd-Fe 2 元系と Nd-Fe-Cu 3 元系に関する熱力学的解析の結果を述べる.

3.1.1 Nd-Fe 2 元系

この 2 元系についての文献集録が Zhang ら²⁵⁾, Hallémans ら²⁶⁾, Okamoto²⁷⁾, Marazza ら²⁸⁾ により行なわれている. これらによれば, Nd-Fe 2 元系は液相(L), (αFe) , (γFe) , (δFe) , (αNd) , (βNd) の各一次固溶体, $Nd_2Fe_{17}(R\bar{3}m)$, $Nd_5Fe_{17}(P6_3/mcm)$ から構成されている.

まず相境界については, Terekhova ら²⁹⁾ が熱分析と X 線回折法(X-ray Diffraction. 以下 XRD とする)により広い組成範囲での相境界を調べている. 彼らの実験ではラーベス型 $NdFe_2$ 相の存在が報告されているが, その後の Faudot ら³⁰⁾ による示差熱分析(Differential Thermal Analysis. 以下 DTA と

する)の実験では確認されていない。また Cannon ら³¹⁾ は 1000°C, 2 GPa から 2.8 GPa の高压においてこの相の生成を確認しているが、大気圧ではこの相は出現しない³²⁻³⁴⁾ ことから、現在ではこの相は準安定構造とみなされている²⁵⁾。

Faudot ら³⁰⁾ は希土類元素の酸化防止のために高純度金属を用いた DTA と XRD によって不変系温度や液相線を測定し、684.5°C, 23.5 at.% Fe で共晶反応が、1210°C, 約 67 at.% Fe (液相組成)で包晶反応が起こることを報告している。一方、Che ら³⁵⁾ が XRD と DTA, 磁気測定法により調べた (L) ⇌ (αNd) + Nd₂Fe₁₇ の共晶反応は 647°C, 25 at.% Nd, (L) + (γFe) ⇌ Nd₂Fe₁₇ の包晶温度は 1190°C であり、Faudot らの結果とわずかに違っている。また Che らは NdFe₂, Nd₅Fe₁₇ 相を検出していない。Schneider ら³⁶⁾ も同様の実験的手法により相境界を測定し、包晶温度を 1210 ± 5°C, 共晶温度を 684°C と報告した。さらに DTA の試料の中に ε 相と呼ばれる一軸結晶磁気異方性を示す化合物の生成を認めているが、これは凝固時に混入した酸素の影響である可能性を指摘している。

Landgraf ら³⁷⁾ は DTA と光学顕微鏡観察により状態図の研究を行い、Nd₂Fe₁₇ 以外に 2 つの相がこの 2 元系の試料中に現れることを見出した。一つは Schneider ら³⁶⁾ が ε 相と呼んだ構造に該当するものと考えられる。もう一つは 875 K (602°C) で 50 日以上熱処理した 10–80 at.% Fe の組成範囲に現れる相で、これは Schneider³⁸⁾ が π, あるいは Ping ら³⁹⁾ が報告している相に該当すると述べている。Moreau ら¹⁴⁾ は、この相が Nd₅Fe₁₇ の組成を持つ六方晶構造の単位胞の化合物であることを確認した。この相の安定性についても酸素の影響が疑われるが、Landgraf らはその影響は小さく、むしろ反応性が極めて遅いためにこれまで 2 元系で確認されていなかった安定相であると考えた。この Nd₅Fe₁₇ の関与により (αNd) と Nd₅Fe₁₇ の共晶反応が 680°C で起こり、等温時効によりこの相が 770°C から 795°C の間の温度において生成すること、この共晶組成は 20 から 30 at.% Fe の範囲であることを推定した。さらに Hennemann ら⁴⁰⁾ は起電力測定法によって Nd-rich 側での Nd の活量を測定し、得られた活量曲線に出現した 2 種類のプラトーから Nd₅Fe₁₇ の存在を確認した。この結果を用いて Nd₂Fe₁₇ と Nd₅Fe₁₇ の生成自由エネルギーを、973 K (700°C) でそれぞれ各化合物 1 mol あたり -46, -52/kJ と決定している。この他にも Nd₂Fe₁₇ の生成自由エネルギーに関しては Xi, Ji⁴¹⁾, Gozzi ら⁴²⁾ が起電力測定法、Nagai ら⁴³⁾ がクヌーセンセル法によって測定しており、298 K における生成エンタルピーは Meschel ら⁴⁴⁾ によって直接合成熱量測定法を用いて測定されている。熱力学的性質については他に、Nagai ら⁴³⁾ がクヌーセンセル法によって Nd の活量を、Ivanov ら⁴⁵⁾ が等温型熱量計を用いて 1829 K (1556°C) における液相の混合エンタルピーを報告している。

これ以外にも、He ら⁴⁶⁾ による陽電子消滅法、Zhang ら⁴⁷⁾ による XRD と電子線マイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyser. 以下 EPMA とする) 法、同じく EPMA 法を用いた Li, Xing⁴⁸⁾ によって Fe 中への Nd の固溶度の測定が行なわれている。また Nd₂Fe₁₇ と Nd₅Fe₁₇ はそれぞれ 599–610°C⁴⁹⁻⁵¹⁾, 776–780°C^{37,52,53)} の強磁性転移温度と、各化合物 1 mol あたり 28 μ_B⁴⁹⁾, 46.5 μ_B⁵²⁾ の磁気モーメントの値が報

告されている。

本研究ではこれらの実測値に基づいて Nd-Fe 2 元系の熱力学的解析を行った。Nd₅Fe₁₇ については一部の状態図には安定相として記載されていないものもあるが、Landgraf ら³⁷⁾ がきわめて長時間熱処理した試料に出現しており、Hennemann ら⁴⁰⁾ もこの事実を確認してその生成エネルギーを決定していることから、本研究ではこの相を安定構造として解析に取り入れた。この 2 元系の熱力学的解析は Schneider ら³⁶⁾, Hennemann ら⁴⁰⁾, Hallemans ら²⁶⁾, Van Ende ら⁵⁴⁾ により行なわれている。しかし Schneider ら³⁶⁾ の解析では Nd₅Fe₁₇ が考慮されていない。そこで本研究では Hennemann ら⁴⁰⁾, Hallemans ら²⁶⁾, Van Ende ら⁵⁴⁾ のパラメータを参照しながら、液相線温度や不変系反応に関する実験情報にさらによく一致するように熱力学パラメータを再検討した。また最も新しい Van Ende らの解析⁵⁴⁾ は、液相に対して修正擬化学モデルを適用しているので、本研究では他の合金系との整合性を考慮してこの解析結果を採用しなかった。解析にあたっては、Terekhova ら²⁹⁾ の実験値は他の測定値からの逸脱があるため、熱力学的解析においてはできるだけ最新の実験値^{30,36,37,40)} を重視した。また過剰磁気ギブスエネルギー項に関しては Nd₂Fe₁₇ と Nd₅Fe₁₇ それぞれの磁気変態を考慮している先行研究の値²⁶⁾ を用いた。得られた Nd-Fe 2 元系の熱力学パラメータを Table 3 に示した。これを用いて計算した 2 元系状態図を相境界の実験値^{29,30,36,37,40)} および Hallemans ら²⁶⁾ のパラメータを用いた計算結果とともに Fig. 2 に示した。また本研究で得られたパラメータで計算した Nd₂Fe₁₇ と Nd₅Fe₁₇ のギブス自由エネルギーを、先行解析のパラメータ^{26,54)} および実験値⁴⁰⁻⁴³⁾ と Fig. 3 および Fig. 4 において比較した。本研究では高温域の Nagai ら⁴³⁾ の実験結果を用いてパラメータを評価したため、Van Ende ら⁵⁴⁾ や Hennemann ら⁴⁰⁾ の結果からは乖離した。そこで解析結果の妥当性を検討するために、Nd₂Fe₁₇ と Nd₅Fe₁₇ と平衡する相である液相の混合エンタルピーの実験値⁴⁵⁾ を本研究結果と Fig. 5 において比較した。この図より本研究で評価したパラメータは実験値をよく再現していることから、液相と平衡する Nd₂Fe₁₇ と Nd₅Fe₁₇ についても正しく評価されていると考えられる。さらに Nd₂Fe₁₇ の生成エンタルピー ΔH_{298}^0 ⁴⁴⁾ の実験値は -3.0 ± 3.7 kJ/mol of atoms であるのに対し、本研究結果は -680.7 J/mol of atoms であり、エラーバーを考慮すれば比較的良好一致を示していると考えられる。Fig. 6 では、Nd の活量の実験結果⁴³⁾ を計算結果と比較した。

3.1.2 Nd-Cu 2 元系

Nd-Cu 2 元系は液相 (L), (αNd), (βNd), (γCu) の各一次固溶体, NdCu (αNdCu, βNdCu), NdCu₂, Nd₂Cu₇, NdCu₄, NdCu₅, NdCu₆ の化合物により構成されている。この 2 元系については、相境界^{16,55-57)} の実験的測定の他に、熱力学的性質については、NdCu₆, NdCu₂ の融解熱、融解エントロピー、熱力学計算による液相の過剰自由エネルギー変化⁵⁸⁾, NdCu の同素変態 (α および βNdCu) 温度の測定⁵⁹⁾, NdCu₆, NdCu₂ の生成エンタルピーの測定⁶⁰⁾, 液相の混合エンタルピー^{60,61)} などの報告がある。

これらの実験報告に基づいた 2 元系の熱力学的解析は Du

Table 3 Optimized thermodynamic parameters of the binary and ternary systems. The unit of energy is expressed in 1 mole of atoms.

System	Phase	Thermodynamic parameters	Ref.
Nd-Fe	(L)	${}^0L_{\text{Fe,Nd}}^{(\text{L})} = -3499 + 6.99T$	Present work
		${}^1L_{\text{Fe,Nd}}^{(\text{L})} = -3137 + 6.63T$	
	(βNd , αFe)	${}^0L_{\text{Fe,Nd}}^{(\beta\text{Nd},\alpha\text{Fe})} = 87958 - 36.74T$	
		${}^1L_{\text{Fe,Nd}}^{(\beta\text{Nd},\alpha\text{Fe})} = -54128 + 36.49T$	
	(γFe)	${}^0L_{\text{Fe,Nd}}^{(\gamma\text{Fe})} = 21572 + 6.778T$	26)
	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$	${}^0G_{\text{Fe:Nd}}^{\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}} - 0.1053 {}^0G_{\text{Nd}}^{(\alpha\text{Nd})} - 0.8947 {}^0G_{\text{Fe}}^{(\alpha\text{Fe})} = -7477.2 + 5.856T - 0.2883T \ln T$	
		${}^0T_{\text{Cu:Nd}}^{\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}} = 327.15, {}^0\beta_{\text{Fe:Nd}}^{\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}} = 2.3$	
	$\text{Nd}_3\text{Fe}_{17}$	${}^0G_{\text{Fe:Nd}}^{\text{Nd}_3\text{Fe}_{17}} - 0.2273 {}^0G_{\text{Nd}}^{(\alpha\text{Nd})} - 0.7727 {}^0G_{\text{Fe}}^{(\alpha\text{Fe})} = -5947.61 + 1.99T + 0.0884T \ln T$	
		${}^0T_{\text{Cu:Nd}}^{\text{Nd}_3\text{Fe}_{17}} = 503.15, {}^0\beta_{\text{Fe:Nd}}^{\text{Nd}_3\text{Fe}_{17}} = 2.3$	
	αNdFe	${}^0G_{\text{Fe:Nd}}^{\alpha\text{NdFe}} - 0.5 {}^0G_{\text{Nd}}^{(\alpha\text{Nd})} - 0.5 {}^0G_{\text{Fe}}^{(\alpha\text{Fe})} = 9108 - 50.85T + 8.71T \ln T$	Present work
	βNdFe	${}^0G_{\text{Fe:Nd}}^{\beta\text{NdFe}} - 0.5 {}^0G_{\text{Nd}}^{(\alpha\text{Nd})} - 0.5 {}^0G_{\text{Fe}}^{(\alpha\text{Fe})} = 9108 - 50.85T + 8.71T \ln T$	
Nd-Cu	(L)	${}^0L_{\text{Cu,Nd}}^{(\text{L})} = -55583.6 + 5.8955T - 2.4901T \ln T$	55)
		${}^1L_{\text{Cu,Nd}}^{(\text{L})} = -27795.1 + 3.1830T - 1.2911T \ln T$	
		${}^2L_{\text{Cu,Nd}}^{(\text{L})} = -3806$	
	NdCu_6	${}^0G_{\text{Cu:Nd}}^{\text{NdCu}_6} - 0.1429 {}^0G_{\text{Nd}}^{(\alpha\text{Nd})} - 0.8571 {}^0G_{\text{Cu}}^{(\gamma\text{Cu})} = 13581.0 - 0.7253T$	
	NdCu_5	${}^0G_{\text{Cu:Nd}}^{\text{NdCu}_5} - 0.1667 {}^0G_{\text{Nd}}^{(\alpha\text{Nd})} - 0.8333 {}^0G_{\text{Cu}}^{(\gamma\text{Cu})} = -15704.5 - 0.1205T$	
	NdCu_4	${}^0G_{\text{Cu:Nd}}^{\text{NdCu}_4} - 0.2 {}^0G_{\text{Nd}}^{(\alpha\text{Nd})} - 0.8 {}^0G_{\text{Cu}}^{(\gamma\text{Cu})} = -16826.7 - 0.1695T$	
	Nd_2Cu_7	${}^0G_{\text{Cu:Nd}}^{\text{Nd}_2\text{Cu}_7} - 0.2222 {}^0G_{\text{Nd}}^{(\alpha\text{Nd})} - 0.7778 {}^0G_{\text{Cu}}^{(\gamma\text{Cu})} = -10046.4 - 7.2194T$	
	NdCu_2	${}^0G_{\text{Cu:Nd}}^{\text{NdCu}_2} - 0.3333 {}^0G_{\text{Nd}}^{(\alpha\text{Nd})} - 0.6667 {}^0G_{\text{Cu}}^{(\gamma\text{Cu})} = -20250.0 - 1.3786T$	
	αNdCu	${}^0G_{\text{Cu:Nd}}^{\alpha\text{NdCu}} - 0.5 {}^0G_{\text{Nd}}^{(\alpha\text{Nd})} - 0.5 {}^0G_{\text{Cu}}^{(\gamma\text{Cu})} = -18280.0 - 0.2176T$	
	βNdCu	${}^0G_{\text{Cu:Nd}}^{\beta\text{NdCu}} - 0.5 {}^0G_{\text{Nd}}^{(\alpha\text{Nd})} - 0.5 {}^0G_{\text{Cu}}^{(\gamma\text{Cu})} = -16592.3 - 2.4898T$	
Fe-Cu	(L)	${}^0L_{\text{Cu,Fe}}^{(\text{L})} = 73316.72 - 142.79T + 15.82T \ln T$	57)
		${}^1L_{\text{Cu,Fe}}^{(\text{L})} = 9100.15 - 5.94T$	
		${}^2L_{\text{Cu,Fe}}^{(\text{L})} = 2428.96$	
		${}^3L_{\text{Cu,Fe}}^{(\text{L})} = -233.62$	
	(αFe)	${}^0L_{\text{Cu,Fe}}^{(\alpha\text{Fe})} = 40146.22 - 4.91T$	
		${}^0L_{\text{Cu,Fe}}^{(\gamma\text{Fe},\gamma\text{Cu})} = 48885.74 - 11.51T$	
	(γFe , γCu)	${}^1L_{\text{Cu,Fe}}^{(\gamma\text{Fe},\gamma\text{Cu})} = 12687.16 - 8.01T$	
		${}^2L_{\text{Cu,Fe}}^{(\gamma\text{Fe},\gamma\text{Cu})} = 4054.11$	
	(L)	${}^0L_{\text{Cu,Fe,Nd}}^{(\text{L})} = 19048.34 - 144.82T$	
		${}^1L_{\text{Cu,Fe,Nd}}^{(\text{L})} = -217949.8 - 25.4T$	
Nd-Fe-Cu		${}^2L_{\text{Cu,Fe,Nd}}^{(\text{L})} = -140014.9 + 136.31T$	Present work
	$\delta(\text{Fe}_{13}\text{Nd}_6\text{Cu})$	${}^0G_{\text{Fe:Nd,Cu}}^{\text{Fe}_{13}\text{Nd}_6\text{Cu}} - 0.65 {}^0G_{\text{Fe}}^{(\alpha\text{Fe})} - 0.30 {}^0G_{\text{Nd}}^{(\alpha\text{Nd})} - 0.05 {}^0G_{\text{Cu}}^{(\gamma\text{Cu})} = 98 - 101.17T + 13.9765T \ln T$	
	$\alpha\text{Nd}(\text{Fe,Cu})$	${}^0L_{\text{Cu,Fe:Nd}}^{\alpha\text{Nd}(\text{Fe,Cu})} = -13930 + 9.91T$	
	$\beta\text{Nd}(\text{Fe,Cu})$	${}^0L_{\text{Cu,Fe:Nd}}^{\beta\text{Nd}(\text{Fe,Cu})} = -13930 + 9.91T$	

ら⁶²⁾, Lysenko⁶³⁾, Wang⁶⁴⁾, Wang⁶⁵⁾, Hussain⁶⁶⁾により行われている。本研究では相境界，化合物の生成エネルギー，融解に伴う熱量変化などの実験値をよく再現し，他の合金系と整合する熱力学モデルを採用している Wang⁶⁵⁾の熱力学パラメータを採用した。Nd-Cu 2 元系の熱力学パラメータを Table 3 に示した。これを用いて計算した 2 元系状態図を相境界の実験値^{16,55)}とともに Fig. 7 に示した。

3.1.3 Fe-Cu 2 元系

Fe-Cu 2 元系は液相(L), (αFe), (γFe), (δFe), (γCu)の各一次固溶体から構成されている。液相線，固相線，固溶度などの相境界は多くの研究者により様々な実験手法で調べられている⁶⁷⁻⁸²⁾。また高温熱量計による液相の混合エンタルピー^{67,74,83-92)}，液相，(γFe)固溶体中および(γCu)固溶体中の

活量⁹¹⁻⁹⁹⁾などの熱力学的性質についても報告されている。さらに液相の混合エンタルピーの実験値から推測された液相の 2 相分離などの準安定平衡が，急冷した合金の磁化率測定¹⁰⁰⁾，高純度急冷合金の EPMA 測定¹⁰¹⁾，急冷合金の DTA 測定¹⁰²⁾により調べられている。

この 2 元系についての多くの熱力学的解析が行われている^{67,74,79,81,103-105)}。これらの解析のうちで Turchanin⁶⁷⁾は準安定平衡を含めた熱力学的解析を行っており，相境界も実験と良い一致を示しているため，本系では Turchanin らの解析結果を採用した。Fe-Cu 2 元系の熱力学パラメータを Table 3 に示した。これを用いて計算した 2 元系状態図を相境界の実験値^{68-74,76-80,82)}とともに Fig. 8 に示した。

Fig. 2 Calculated Nd-Fe binary phase diagram compared with some experimental data^{29,30,36,37,40}. The dotted lines represent the calculated phase boundaries by Hallemans *et al.*²⁶

Fig. 5 Calculated mixing enthalpy of liquid phase at 1556°C (1829 K) compared with some experimental⁴⁵ and calculated data^{26,54}.

Fig. 3 Calculated Gibbs free energies of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ compared with some experimental⁴⁰⁻⁴³ and calculated data^{26,54}. The unit of the free energy is expressed in 1 mole of the formula unit of each compound.

Fig. 6 Calculated activity of Nd compared with some experimental data⁴³.

Fig. 4 Calculated Gibbs free energies of $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ compared with some experimental⁴⁰ and calculated data^{26,54}. The unit of the free energy is expressed in 1 mole of the formula unit of compound.

Fig. 7 Calculated Nd-Cu binary phase diagram compared with some experimental data^{16,45}.

Fig. 8 Calculated Fe-Cu binary phase diagram compared with some experimental data^{58-64,66-70,72)}.

3.1.4 Nd-Fe-Cu 3 元系

Nd-Fe-Cu 3 元系の相平衡に関する報告は少ない。Jinqui, Jianxuan¹⁰⁶⁾ は室温における Fe と平衡する 2 元系化合物の平衡を調べた。この中で NdFe₂ のラーベス相の生成を報告しているが、これは高温、高圧の条件だけで生成することが知られている³¹⁾。また δ (Nd₆Fe₁₃Cu) とよばれる 3 元化合物は観察されていないが、これは組成分析を行わなかったためであると考えられる。さらに高圧条件下での化合物については、Tsvyashchenko, Fomicheva¹⁰⁷⁾ が 7.7 GPa, 1400-1450°C の条件下で熱処理することで C14 型の構造をもつ NdFeCu を確認している。Grieb¹⁰⁸⁾ は 52 at.% Nd の等濃度断面における相平衡を報告した。Allibert¹⁰⁹⁾ は Nd-Fe-B 系焼結磁石への Cu の添加は粒界における Nd(Fe, Cu) 相の形成を促進することを述べている。Knoch, Harris¹¹⁰⁾ は Cu を添加した Nd-Fe-B 系焼結磁石において、Nd₃₀Fe₆₅Cu₅ の組成点における 650°C 近傍での偏晶反応により 3 元化合物が生成するとしているが、これは tetragonal 構造を持ち、Nd-Fe-Al, Nd-Fe-Ga 系などで観察されてきた δ 相と同じものと考えられている⁴⁾。

この 3 元系について Müller ら⁴⁾ の報告が最も包括的である。彼らは相平衡解析には DTA, 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, 以下 SEM とする), エネルギー分散型 X 線分析装置 (Energy Dispersive X-ray detector, 以下 EDX) を用い、液相面解析には微細組織観察および DTA を用いて、凝固特性と固相状態を調査した。その結果、化学量論組成として Nd₆Fe₁₃Cu を持つ 3 元化合物 δ が確認された。この化合物は固溶領域を持たず、610°C で液相と Nd₂Fe₁₇ から包晶反応によって生成する。また 800, 600, 450°C でそれぞれ 5 時間、60 日、72 日間熱処理した試料の組織観察から 800°C では δ は生成しないが、600°C では生成していることがわかった。さらに 10 at.% Cu, 30 at.% Cu, 33 at.% Nd の組成における縦断面状態図では、いずれの断面においても δ 相の生成が確認された。

本研究では、Nd-Fe-Cu 3 元系において 3 元化合物 δ のエンタルピーを第一原理計算により評価した。また α Nd(Fe, Cu) 相については 2.1. 節, 2.2. 節で示した手法を用い生成自由エネルギーを評価し、その値を含めた熱力学解析を行った。 α Nd(Fe, Cu) 相からの同素変態により生成する β Nd(Fe, Cu) 相についても Fe の置換が報告されている⁴⁾ が、結晶構造が不

Fig. 9 Calculated Gibbs free energies of α Nd(Fe,Cu) using CE-CVM.

明であるため、第一原理計算から熱力学物性値を評価することが困難であった。そのため、本研究では β Nd(Fe, Cu) 相中の Fe と Cu の置換による相互作用を考慮し、準安定 β NdFe 相については α Nd(Fe, Cu) 相と同じ熱力学パラメータを持つと仮定した。 α Nd(Fe, Cu) 相の生成自由エネルギーの計算値と、熱力学的解析の結果を Fig. 9 に示した。 δ 相の磁性については、Knoch ら¹⁸⁾ により解析が行われ、副格子の磁気モーメントの打ち消し合いが不十分なことにより磁化は小さくなっていると報告されているため、本研究では Fe と Nd のスピンの向きを互いに逆方向に設定し、フェリ磁性体として計算した。その結果、生成エンタルピーは Nd₆Fe₁₃Cu 1 モルあたり 1.96 kJ であり、基底状態ではこの構造は不安定であることがわかった。そこでこの結果を用いて、CALPHAD 法によって温度依存項の解析を行った。溶体の相互作用パラメータの解析には、Müller らによって報告されている等温断面状態図および縦断面状態図の液相の相境界データを用いた。これらの解析結果を用いた計算結果と Müller らの実験結果のうち代表的な結果について Fig. 10, 11 において計算状態図と比較した。Fig. 10 では 450°C における等温状態図について (a) 実験状態図⁴⁾ と (b) 計算状態図, Fig. 11 では 30 at.% Cu の組成における縦断面状態図について (a) 実験状態図⁴⁾ と (b) 計算状態図を比較した。縦断面状態図の計算結果から液相は Fe-rich 側で 2 相分離領域を有することがわかった。一方 Müller ら⁴⁾ は直接高温域の実験は行っていないが、Nd₁₀Fe₄₅Cu₄₅ の組成をもつ DTA 用試料の組織観察において、Fe-rich の凝固組織と Cu-rich の凝固組織を確認したことから、この系の液相は 2 相分離傾向を有しているとし、30 at.% Cu の組成において Fig. 11 (a) 中拡大図で示したような液相の 2 相分離の存在を予測している。

液相面投影図の計算結果を Fig. 12 に示した。計算結果より、Nd₁₀Fe₄₅Cu₄₅ の組成をもつ液相は 2 相分離することが示されており、実験から予測された 2 相分離領域と一致することが分かる。また液相は Nd-rich 領域において 3 元共晶反応 $E_1: (L) \rightleftharpoons \beta$ NdCu + (α Nd) + δ を生じ、 $E_1: 508.6^\circ\text{C}$ と極めて低温まで安定であることが分かった。

Fig. 10 Comparison of the isothermal section diagrams of the Nd-Fe-Cu ternary system at $T = 450^\circ\text{C}$ between (a) experiment and (b) calculation. The phase notation given in the experimental diagram is quoted from the original literature⁴⁾.

Fig. 11 Comparison of the isopleth section at 30 at.% Cu of the Nd-Fe-Cu ternary system between (a) experiment and (b) calculation. The phase notation given in the experimental diagram is quoted from the original literature⁴⁾.

Fig. 12 Calculated liquidus projection of the Nd-Fe-Cu ternary system. Two-phase separation occurs in the Fe-Cu-rich side.

3.2 液相の凝固過程に及ぼす Cu 添加の影響

Nd-Fe-B 系への Cu の添加によって, Al, Ga などとともに磁性結晶粒同士の相互作用を分断する効果があることが知られている⁴⁾. Kianvash ら¹¹¹⁾ は Cu を添加した Nd-Fe-B 合金を焼結, 熱処理すると保磁力が向上するとしている. これは

熱処理によって Nd-Cu-Fe 相が Nd-rich 相を消費して粒界に生成するためである. 一方, HDDR 法は焼結法では得られない微細な結晶粒から構成される異方性磁石が作成できるために, Nd-Fe-B 系合金へも適用されている方法である. この際脱水素-再融合 (DR) 過程において, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を熱処理すると, 粒界三重点に形成された Nd-rich 相 (Nd, NdCu, NdO_x など) の Nd, NdCu が溶融し, これが粒界に浸透することによって保磁力の発現に大きく寄与することが明らかになった^{112,113)}. さらにこの方法を応用して, HDDR により作製された磁性粉末に超急冷法による Nd-Cu 系共晶合金を混合して熱処理することで, 保磁力が大幅に向上することも示された²⁾. この報告では, 600°C , 1 時間の熱処理を行うと, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の結晶粒界に Cu を含む結晶粒界が観察されている. また熱処理後の粒界の平均組成は, 三次元アトムプローブより $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13.2}\text{Cu}_{0.2}\text{B}_{0.62}$ であると報告されている¹¹⁴⁾.

本研究で計算した Nd-Fe-Cu 3 元系の液相線投影図 (Fig. 12) によれば, Nd-Cu 2 元系の共晶点近傍に 3 元共晶点が存在する. このことから, Nd-Cu 2 元系の共晶点近傍の組成を持つ析出物が融解し Nd と Fe を含む粒界に浸透した場合, Fe をわずか 5 at.% 程度含む液相として凝固することがわかる. このように液相の組成を Nd-Cu 側にした場合に液相へ Fe が

ほとんど溶け込まない理由は、熱力学的には液相中での Fe と Cu 原子の間に斥力が働くことに起源を求めることができる。また凝固組織には組成の離れた δ が含まれているが、これが三次元アトムプローブにより同定された粒界部の組成ときわめて近いことも興味深い事実である。融点直上の液相合金はしばしば凝固により晶出する初晶に近い構造や組成を持つことが知られているが、ここで見られた実験結果と計算結果の符合はこのことと関連を持つ可能性があるので、さらに今後検討していく必要がある。

4. 結 言

本研究ではネオジム磁石の保磁力を向上させる元素として重要な Cu の添加効果を明らかにする目的で、その基本系である Nd-Fe-Cu 3 元系状態図の熱力学的解析を行い、以下の結論を得た。

(1) Nd-Fe-Cu 3 元系の液相面投影図を計算した。この結果、この系では液相は Fe と (Nd, Cu)-rich 側へ 2 相分離することがわかった。これは組織観察から予測された 2 相分離傾向を再現していた。さらに液相面投影図から、この系は (Nd, Cu)-rich 側に極めて低温の 3 元共晶点を持つことを確認した。

(2) 計算より 3 元共晶反応は (Nd, Cu)-rich 側の領域において $(L) \rightleftharpoons \beta\text{NdCu} + (\alpha\text{Nd}) + \delta$ であることがわかった。これは Nd-Cu 溶融合金に Fe を添加した場合、液相中の平均 Fe 濃度は低いが、3 元共晶反応に関与する δ 相に起因し Fe-rich の領域が出現することを示唆している。

本研究の一部は(独)科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業(CREST)「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」(玉尾皓平研究統括)研究領域による研究助成を受けて遂行されました。

文 献

- M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matuura: J. Appl. Phys. **55**(1984) 2083-2087.
- H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirose and K. Hono: Scr. Mater. **63**(2010) 1124-1127.
- T. Takashita and R. Nakayama: Proc. 10th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Kyoto, Vol. 1(1989) p. 551.
- C. Müller, B. Reinsch and G. Petzow: Z. Metallkd. **83**(1992) 845-852.
- R. Kikuchi: Phys. Rev. **81**(1951) 988-1003.
- D. de Fontaine: Solid State Physics, Vol. 34(Academic Press, New York, 1979) pp. 73-274.
- M. Uemitsu, M. Enoki, S. Iikubo and H. Ohtani: J. Japan Inst. Met. Mater. **78**(2014) 327-336.
- V. L. Moruzzi, J. F. Janak and K. Schwarz: Phys. Rev. B **37**(1988) 790-799.
- X.-G. Lu, M. Selleby and B. Sundman: Acta Mater. **53**(2005) 2259-2272.
- X.-G. Lu, M. Selleby and B. Sundman: Acta Mater. **55**(2007) 1215-1226.
- J. S. Dugdale and D. K. C. MacDonald: Phys. Rev. **89**(1953) 832-834.
- F. Birch: Phys. Rev. **71**(1947) 809-824.
- T. Kajitani, Y. Morii, S. Funahashi, T. Iriyama, K. Kobayashi, H. Kato, Y. Nakagawa and K. Hiraya: J. Appl. Phys. **73**(1993) 6032-6034.
- M. Moreau, L. Paccard, J. P. Nozières, F. P. Missell, G. Schneider and V. Villas-Boas: J. Less-Common Met. **163**(1990) 245-251.
- M. L. Vrtis, J. D. Jorgensen and D. G. Hinks: J. Solid State Chem. **84**(1990) 93-101.
- C. Laks, J. Pelleg and L. Zevin: J. Less-Common Met. **102**(1984) 23-28.
- E. Gratz, M. Loewenhaupt, M. Divis, W. Steiner, E. Bauer, N. Pillmayr, H. Müller, H. Nowotny and B. Frick: J. Phys.: Condens. Matter **3**(1991) 9297-9318.
- K. G. Knoch, A. Le Calvez, Q. Qi, A. Leithe-Jasper and J. M. D. Coey: J. Appl. Phys. **73**(1993) 5878-5880.
- A. T. Dinsdale: Calphad **15**(1991) 319-427.
- O. Redlich and A. T. Kister: Ind. Eng. Chem. **40**(1948) 345-348.
- M. Hillert: Calphad **4**(1980) 1-12.
- M. Hillert and L.-I. Staffansson: Acta Chem. Scand. **24**(1970) 3618-3626.
- G. Inden: Proc. CALPHAD V, (Dusseldorf, 1976).
- M. Hillert and M. Jarl: CALPHAD **2**(1978) 227-238.
- W. Zhang, G. Liu and K. Han: Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, (ASM International, Materials Park, Ohio, 1993) pp. 253-255.
- B. Hallensmeyer, P. Wollants and J. R. Roos: J. Phase Equilibria **16**(1995) 137-149.
- H. Okamoto: J. Phase Equilibria **18**(1997) 106.
- R. Marazza, P. Riani and G. Cacciamani: Inorg. Chim. Acta **361**(2008) 3800-3806.
- V. F. Terekhova, E. V. Maslova and Y. M. Savitskiy: Russ. Metall. **3**(1965) 50-52.
- F. Faudot, M. Harmelin and J. Bigot: Scr. Metall. **23**(1989) 795-798.
- J. F. Cannon, D. L. Robertson and H. T. Hall: Mat. Res. Bull. **7**(1972) 5-12.
- H. H. Stadelmaier, N. A. El-Masry, N. C. Liu and S. F. Cheng: Materials Lett. **2**(1984) 411-415.
- K. H. J. Buschow, D. B. De Mooij and H. M. Van Noort: Philips J. Res. **40**(1985) 227.
- Y. Matsuura, S. Hirose, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa and K. Osamura: Jpn. J. Appl. Phys. **24**(1985) L635-637.
- G. Che, J. Liang and X. Wang: Sci. Sin. (Ser. A) **29**(1986) 1172-1185.
- G. Schneider, E. T.-Th. Henning, G. Petzow and H. H. Stadelmaier: Z. Metallkd. **78**(1987) 694-696.
- F. J. G. Landgraf, G. S. Schneider, V. Villas-Boas and F. P. Missell: J. Less-Common Met. **163**(1990) 209-218.
- G. Schneider, E. T.-Th. Henning, G. Petzow and H. H. Stadelmaier: (Proc. 5th Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, Bad Soden, 1987) pp. 347-362.
- H. B. Ping, J. M. D. Coey, C. J. Cardin, E. J. Devlin and I. R. Harris: J. Less-Common Met. **144**(1988) L29-L31.
- K. Hennemann, H. L. Lukas and H. J. Schaller: Z. Metallk. **84**(1993) 668-674.
- Z. Xi and C. Ji: Nonferr. Met. **41**(1989) 68-71.
- D. Gozzi, M. Iervolino and A. Latini: J. Chem. Eng. Data **52**(2007) 2350-2358.
- T. Nagai, S. Shirai and M. Maeda: Thermochim. Acta, **516**(2011) 8-12.
- S. V. Meschel, P. Nash, Q. N. Gao, J. C. Wang and Y. Du: J. Alloy Compd. **554**(2013) 232-239.
- M. Ivanov, V. Berezutski, N. Usenko and N. Kotova: Int. J. Mater. Res., **104**(2013) 849-857.
- Y. He, X. R. Chang, Z. Z. Tian, C. M. Hsiao, M. H. Wang, H. B. Lu, Y. Y. Wang and N. Q. Liu: Scr. Metall. **19**(1985) 79-82.
- F. Zhang, L. Gu, L. Qu, W. Liu and Y. Yan: Acta Metall. Sin. **23**(1987) A503-A506.
- L. Li and Z. Xing: Acta Metall. Sin. **29**(1993) A136-A141.
- B. P. Hu and J. M. D. Coey: J. Less-Common Met. **142**(1988) 295-300.
- O. Isnard, S. Miraglia, J. L. Soubeyroux and D. Fruchart: Solid State Commun. **81**(1992) 13-19.
- W. B. Cui, W. Liu, X. G. Zhao, S. L. Chen, Q. Yao and Z. D. Zhang: J. Alloys Compd. **436**(2007) 392-395.
- J. P. Nozières and H. R. Rechenberg: Solid State Commun. **79**(1991) 21-24.
- C. Lin, C. X. Liu, Y. X. Sun and Z. X. Liu: J. Phys.: Condens. Matter **9**(1997) 9353-9360.
- M.-A. Van Ende and I.-H. Jung: J. Alloy Compd. **548**(2013) 133-154.
- M. M. Carnasciali, G. A. Costa and E. A. Franceschi: J. Less-Common Met. **92**(1983) 97-103.
- V. V. Etimov, L. A. Ryabtsev, E. V. Lysova and T. M. Frolova:

- Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall. **2**(1988) 85–90.
- 57) H. Z. Gu and J. Q. Song: Acta Sci. Natur. Univ. Pekin. **26**(1990) 136–140.
 - 58) G. J. Qi, K. Itagaki and A. Yazawa: Mater. Trans. JIM **30**(1989) 273–282.
 - 59) G. A. Costa, E. A. Feancheschi and A. Tawansi: J. Thermal Anal. **29**(1984) 665–671.
 - 60) K. Fitzner and O. J. Kleppa: Metall. Mater. Trans. **25A**(1994) 1495–1500.
 - 61) M. A. Turchanin, I. V. Nikolaenko and G. I. Batalin: Rasplavy **2**(1988) 118–119.
 - 62) Y. Du and N. Clavaguera: Scr. Mater. **34**(1996) 1609–1613.
 - 63) V. A. Lysenko: Russ. J. Phys. Chem. **77**(2003) 1392–1396.
 - 64) J. X. Wang: CALPHAD **16**(1992) 87–92.
 - 65) P. Wang, L. Zhou, Y. Du, H. Xu, S. Liu, L. Chen and Y. Ouyang: J. Alloy. Compd. **509**(2011) 2679–2683.
 - 66) A. Hussain, M.-A. Van Ende, J. Kim and I.-H. Jung: CALPHAD **41**(2013) 26–41.
 - 67) M. A. Turchanin, P. G. Agraval and I. V. Nikolaenko: J. Phase Equilib. **24**(2003) 307–319.
 - 68) G. Tamman and W. Oelsen: Z. Anorg. Allgem. Chem. **186**(1930) 257–288.
 - 69) W. R. Maddocks and G. E. Claussen: Iron Steel Inst. Spec. Rep. **14**(1936) 97–124.
 - 70) A. Hellawell and W. Hume-Rothery: Philos. Trans. R. Soc. London **249A**(968) (1957) 417–459.
 - 71) Y. Nakagawa: Acta Metall. **6**(11) (1958) 704–711.
 - 72) H. A. Wreidt and L. S. Darken: Trans. Met. Soc. AIME **218**(1960) 30–36.
 - 73) A. H. Qureshi: Z. Metallk. **52**(1961) 799–813.
 - 74) W. Oelsen, E. Schurmann and C. Florin: Arch. Eisenhüttenwesen **32**(1961) 719–728.
 - 75) E. P. Abrahamson and S. L. Lopata: Trans. Met. Soc. AIME **236**(1966) 76–87.
 - 76) G. R. Speich, J. A. Gula and R. M. Fisher: *Diffusivity and Solubility Limit of Copper in Alpha and Gamma Iron*, in *Electron Microprob.*, ed. by T. D. McKinley, K. J. Heinrich and D. B. Witty, (John Wiley and Sons, New York, 1966) pp. 525–541.
 - 77) A. A. Bochvar, A. S. Ekatova, E. V. Panchenko and Yu. F. Sidokhin: Dokl. Akad. Nauk SSSR **174**(1967) 863–864.
 - 78) G. Salje and M. Feller-Kniepmeier: Z. Metallk. **69**(1978) 167–169.
 - 79) M. Hasebe and T. Nishizawa: CALPHAD **4**(1980) 83–100.
 - 80) P. A. Lindqvist and B. Uhrenius: CALPHAD **4**(1980) 193–200.
 - 81) L. H. Chen, T. S. Chin and M. P. Hung: J. Appl. Phys. **64**(1988) 5962–5964.
 - 82) S. E. Amara, A. Belhadji, R. Kesri and S. Samar-Thibault: Z. Metallk. **90**(1999) 116–123.
 - 83) A. El Khasan, K. Abdel-Aziz, A. A. Vertman and A. N. Samarin: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metall., **3**(1966) 19–30.
 - 84) F. Wooley and J. F. Elliot: Trans. Met. Soc. AIME **239**(1967) 1872–1883.
 - 85) Y. Tozaki, Y. Iguchi, S. Ban-ya and T. Fuwa: Chem. Metall. Iron Steel, Proc. Int. Symp. Metall. Chem.—Appl. Ferrous Metall., 1971, (Iron Steel Inst., London, UK, 1973) pp. 130–132.
 - 86) G. I. Batalin and V. S. Sudavtsova: Izv. Akad. Nauk SSSR. Metall. **2**(1980) 45–49.
 - 87) M. G. Froberg and G. Betz: Arch. Eisenhüttenwesen **51**(1980) 235–240.
 - 88) N. Maruyama and S. Banya: J. Jpn. Inst. Metals **44**(1980) 1422–1431.
 - 89) M. A. Turchanin and S. V. Porokhnya: Rasplavy **1**(1995) 9–13.
 - 90) I. V. Nikolaenko and M. A. Turchanin: Metall. Mater. Trans. **28B**(1997) 1119–1130.
 - 91) J. P. Morris and G. R. Zellers: J. Met. Trans. AIME **8**(1956) 1086–1091.
 - 92) U. V. Chowdary, J. A. Serkin and G. R. Beltoon: Met. Trans. B **6**(1975) 399–403.
 - 93) G. I. Batalin and V. S. Sudavtsova: Izv. Akad. Nauk SSSR. Metall. **2**(1980) 45–49.
 - 94) L. Timberg, J. M. Toguri and T. Azakami: Metall. Trans. **12B**(1981) 275–279.
 - 95) L. Sh. Tsemekhman, V. P. Mintsis, B. P. Burylev, V. D. Linev and V. I. Volkov: Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Chern. Metallurg. **3**(1985) 1–4.
 - 96) Y. G. Park and D. R. Gaskell: Metall. Trans. **20B**(1989) 127–135.
 - 97) D. Robinson and B. B. Argent: Met. Sci. **10**(1976) 219–221.
 - 98) M. Arita, M. Takanaka, K. S. Goto and M. Someno: Metall. Trans. **12A**(1981) 497–504.
 - 99) J. C. Gachon, M. Notin, C. Cunat, J. Hertz, J. C. Parlebas, G. Moraitis, B. Stupfel and F. Gautier: Acta Metall. **28**(1980) 489–497.
 - 100) Y. Nakagawa: Acta Metall. **6**(1958) 704–711.
 - 101) S. P. Elder, A. Munits and G. J. Abashian: Mater. Sci. Forum **50**(1989) 137–150.
 - 102) G. Wilde, R. Willnecker, R. N. Singh and F. Sommer: Z. Metallkd. **88**(1997) 804–809.
 - 103) O. Kubaschewski, J. F. Smith and D. M. Bailey: Z. Metallkd. **68**(1977) 495–499.
 - 104) M. Hasebe and T. Nishizawa: Calphad **5**(1981) 105–108.
 - 105) Y. Y. Chuang, R. Schmid and Y. A. Chang: Metall. Trans. **15A**(1984) 1921–1930.
 - 106) L. Jinqui and Z. Jianxuan: J. Chin. Rear Earth Soc. **5**(1987) 79–81.
 - 107) A. V. Tsvyashchenko and L. N. Fomicheva: J. Less-Comm. Met. **105**(1989) L1–L3.
 - 108) B. Grieb: Dr. rer. nat. Thesis, Universität Stuttgart (1991).
 - 109) C. H. Allibert: *Concerted European Action on Magnets*, ed. by I. V. Mitchell, J. M. D. Coey, D. Givord, I. R. Harris, R. Hanitsch, (Elsevier Applied Science, London and New York, 1989) pp. 358–368.
 - 110) K. G. Knoch and I. R. Harris: Z. Metallk. **83**(1992) 338–341.
 - 111) A. Kianvash and I. R. Harris: J. Alloy. Compd. **178**(1992) 325–341.
 - 112) T. Nishiuchi, S. Hirose, M. Nakamura, M. Kakimoto, T. Kawabayashi, H. Araki and Y. Shirai: IEEJ Trans. Electr. Electr. Eng. **3**(2008) 390–393.
 - 113) W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, T. Nishiuchi and S. Hirose: Appl. Phys. Lett. **93**(2008) 052505.
 - 114) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima and K. Hono: Acta Mater. **60**(2012) 819–830.