研究論文

微量 Ga を添加したネオジム磁石用合金の微構造

佐口 明彦¹, 米村 光治², 東 健司³¹ 中電レアアース (株) 製造部, [(現) 中央電気工業 (株) 機能材料事業本部和歌山工場, 〒 640-8404 和歌山市湊 1850].² 住友金属工業 (株) 総合技術研究所, [(現) 新日鐵住金 (株) 技術開発部, 〒 660-0891 尼崎市扶桑町 1-8].³ 大阪府立大学大学院物質・化学系専攻マテリアル工学分野, 〒 599-8531 堺市中区学園町 1-1.

Study of Microscopic Structure of Ga Added Neodymium Magnet Alloy

Akihiko SAGUCHI¹, Mitsuharu YONEMURA², and Kenji HIGASHI³¹Dept. Production, Chuden Rare Earth Co., Ltd., [Present Address: Dept. Wakayama Works, Functional Materials Division, Chuo Denki Kogyo Co., Ltd., 1850 Minato, Wakayama 640-8404, Japan].²Dept. Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., [Present Address: Dept. Technical Research & Development Bureau, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, 1-8 Fuso-cho, Amagasaki 660-0891, Japan].³Dept. Material Science, Graduated School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai 599-8531, Japan.

Received January 6, 2014

ABSTRACT

R-Fe-B type strip-cast (SC) alloys containing trace amounts of Ga were prepared with different cooling rates and their microstructures have been investigated in details using TOF-SIMS, FE-EPMA, HR-TEM and EDS. Ga was confirmed to be distributed in $R_2Fe_{14}B$ matrix phase and R-rich boundary phase and had a tendency to segregate as a R-rich boundary phase with Al and Cu. This tendency was enhanced with decreasing SC cooling rate. Ga-rich amorphous-phase containing Al and Cu was observed in the alloy prepared with a slower cooling rate, coexisting with other crystalline phase. Ga distribution in R-rich boundary phase may be controlled by optimizing SC conditions.

KEY WORDS

R-Fe-B type magnets, R-Fe-B type strip-cast alloy, $R_2Fe_{14}B$ matrix phase, R-rich boundary phase

1 緒 言

ネオジム焼結磁石は, HEV, EVなどのハイブリッドカーや車載部品, 省エネ型高性能家電, 風力発電, ハードディスク駆動部品などに必須の電子部材となっており, 世界的需要が見込まれている. このうち, 特にハイブリッドカー用駆動モーターは使用環境温度が約200℃と高く, 結晶磁気異方性や磁化が温度依存する本系磁石では, 保磁力減少を抑制するため Dy などの結晶磁気異方性の高い重希土類の添加が必要である. 一方, 重希土類は中国南部での偏在や, 低クラーク数 (Nd の10%) などの資源問題を抱えている. このような中で, 世界的に省 Dy 化に向けたネオジム焼結磁石の技術開発が産官学一体で進められており一定の成果を挙げている¹⁻⁵⁾. これらの中で下記のとおり Dy を削減しながら保磁力を改善する方法が検討されている.

(1) 焼結組織微細化⁶⁻¹⁰⁾(2) 熱処理最適化¹¹⁾(3) Dy 粒界拡散法^{12,13)}(4) Al, Cu, Ga, Nb などの元素添加¹⁴⁻¹⁷⁾

これらの手段に共通する技術背景は, ネオジム磁石焼結体における粒界相 (R-rich 相; R は Nd, Pr, Dy 等のレアアースを表す) の改質による結晶粒界での核生成抑制や $R_2Fe_{14}B$ 主相間の交換相互作用の低減化である.

ネオジム焼結磁石は, Table 1に示すとおり原料合金を微粉砕し磁場中成形, 焼結を行う粉末冶金のプロセスである.

Table 1 Manufacturing processes of R-Fe-B sintered magnet.

Processes	Contents
1	Melting and casting R-Fe-B alloy
2	Pulverizing into R-Fe-B powder
3	Pressing in a magnetic field
4	Sintering and heat-treating
5	Machining
6	Surface treatment

従って、結晶粒径、結晶配向、元素分配といった原料合金の性状がネオジム焼結磁石の特性に影響することが従来から指摘されている。現在のネオジム焼結磁石の原料合金の多くは、ストリップキャスト法(以下; SC法)による急冷凝固鑄造が主流である。SC法は α -Feなどの異相が少なく、且つ、結晶配向性に優れた微細組織を得ることができる鑄造方法であるが、磁気特性を改善するために微量添加される元素群が鑄造組織へ及ぼす影響については報告例が限られている¹⁸⁻²⁰⁾。筆者らは、特にAlやBと同じ第13族元素でありながら融点が29.8°Cと室温に極めて近く、物質との濡れ性が強いGaの特異性²¹⁾に着目し、Gaを微量添加したSC合金の微構造を調査し、ネオジム焼結磁石の焼結組織へ及ぼす影響を推察したので報告する。

2 実験方法

供試合金として、高性能モーターに利用されるネオジム焼結磁石のモデル合金組成を仮定しGaを微量添加した。SC条件については鑄造方法を調整して2種類の $R_2Fe_{14}B$ 主相粒径の異なるSC合金A, Bを作製した。鑄造ロールは水冷Cu合金を用い、合金厚みは0.3 mmとしてAr雰囲気中で鑄造した。これらの条件をTable 2に示す。

続いて、得られたSC合金の断面組織の観察を行うために、断面が底面と平行になるよう室温でポリエステル系樹脂に埋め込み、回転式研磨装置にて断面研磨を行った。研磨面の酸化を極小にするためSiC研磨紙で4000番まで機械研磨後、エタノールでパフ研磨を行った。 $R_2Fe_{14}B$ 主相粒径の観察は、走査型電子顕微鏡(JEOL JSM-6360)による反射電子像を用いた。加速電圧は25 kVとし、SC合金断面を1000倍の倍率でデジタル画像を取り込んだ後、市販の画像ソフトで二値化し平均値を算出した。また元素分配については、微量元素を精度良く測定できる方法として、飛行時間型二次イオン質量分析装置(Time-of-Flight secondary ion mass spectrometry; TOF-SIMS)および電解放出型電子線マイクロアナライザ(FE-EPMA)を用いた。TOF-SIMSによる元素マッピング評価については、一

次イオンとして $^{69}Ga^+$ イオンを試料表面へスパッタリングし、放出される二次イオンを一定電圧で加速し、イオンの質量差による検出器への到達時間の差異を利用して極微量(ppmオーダー)の原子や分子の分布分析が可能となる測定方法である。今回、試料表面に酸素を予めスパッタリングして電子を酸素イオンに優先的に結合させることで $^{71}Ga^+$ イオンの検出効率を向上させた。この方法は、B元素のような軽元素の酸化イオンの検出効率にも有効である。SC合金の粒界相近傍の局所の相解析には、高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM)を用いた。測定条件は、LaB6フィラメントを用いて加速電圧300 kVで実施した。

3 実験結果および考察

3.1 SC合金の組成および結晶粒径

Table 3にSC合金A, Bの成分および合金厚みを示す。A, B共に概ね同等であることを確認した。Fig. 1にはSEMによるSC合金断面中央部の性状を示す。濃灰色部は $R_2Fe_{14}B$ 主相であり、白色部はR-rich粒界相である。SC合金Aの $R_2Fe_{14}B$ 主相粒径は約3 μm 、一方、Bは約5 μm であることから、BはAに比べて冷却速度が緩やかになっていることが判る。

3.2 TOF-SIMSによるSC合金の微量元素分配

Fig. 2にSC合金Aの断面の微量元素分配を示す。GaはSC合金の $R_2Fe_{14}B$ 主相およびR-rich粒界相に概ね一様に分配されている。また、Al, Coは主に $R_2Fe_{14}B$ 主相に分配されるが、点線で囲んだR-rich粒界相の部分にも僅かに分配していることが判った。

3.3 FE-EPMAによるSC合金の微量元素分配

3.2で示したTOF-SIMSは、空間分解能および検出感度に優れるが測定領域が狭く、広範囲の分配情報を捉えにくいデメリットがある。そこでGaの分配をさらに検証するために、FE-EPMAによる観察を行った。FE-EPMAはTOF-SIMSに次ぐ空間分解能を有しており、100 ppmオーダーを下限とする検出感度を持つ。Fig. 3にSC合金Aの断面のGaの元素分配を示す。灰色で示される $R_2Fe_{14}B$ 主相内部にも僅かな存在が

Table 2 Alloys preparation and their cooling rate as a relative index.

Alloys	A	B
Chemical composition [at%]	(Nd+Pr) _{12.9} Dy _{2.1} B _{6.2} Co _{1.0} Al _{0.5} Cu _{0.1} Ga _{0.1} Fe _{bal.}	
Cooling rate	Rapid cooling	Slow cooling

Table 3 Chemical compositions and thickness of SC alloys.

Alloys [at%]	Nd+Pr	Dy	B	Co	Al	Cu	Ga	Fe	O	C	Thickness [mm]
A	12.9	2.1	6.2	1.0	0.5	0.1	0.1	bal	0.08	0.11	0.31
B	13.1	2.1	6.1	1.0	0.5	0.1	0.1	bal	0.08	0.10	0.30

Fig. 1 SEM BSE image of cross-section of SC alloys A, B. The $R_2Fe_{14}B$ matrix grains appear dark-grey. The R-rich boundary phase between $R_2Fe_{14}B$ matrix phase appears white.

Fig. 2 TOF-SIMS image of cross-section of SC alloy A. The distribution of Nd, Ga, Al and Co are shown. As the luminescence is high, the concentration of elements increase.

認められるが、概ねR-rich粒界相に分散して偏析することが明確となった。Fig. 4は、Fig. 3右下の矢印で示すマーク部分(R-rich粒界相)を拡大したFE-EPMAによる微量元素の元素分配を示す。この結果から、GaはAl, CuおよびCoと共存するが、特にAl, Cuとの相関が強い傾向であることがうかがえる。

3.4 SC合金の冷却性が元素分配に及ぼす影響

前節では、主相粒径が約 $3\mu m$ であるSC合金AにおいてGa

はAl, Cuと共にR-rich粒界相に偏析し易いことを知見した。本節では、SC合金の冷却性の差異が微量元素の分配に及ぼす影響を述べる。Fig. 5にSC合金BのFE-EPMAによる元素分配を示す。今回検討したSC合金の成分分析では、Table 3に示す通り微量元素の含有量はSC合金AおよびSC合金B共にほぼ等しいが、Fig. 3とFig. 5を比較すると、SC合金BではR-rich粒界相に占めるGaの面積比率がSC合金Aの概ね2倍

Fig. 3 FE-EPMA image of cross-section of SC alloy A. The colored marks represents the distribution of Ga. The warmer color represents higher concentrations of elements.

となっている。また、Fig. 3の結果と同様に、GaはAl, Cuとほぼ同じ位置に確認されることから、Al, Cu, Gaは何らかの化合物相を形成していることが推定される。すなわち、Fig. 3およびFig. 5の結果から、SC合金作製時の冷却速度が緩やかになれば、Gaは $R_2Fe_{14}B$ 主相から排出が促進されてR-rich粒界相への偏析を強め、Al, Cuとの共存性を高めると考えることができる。

3.5 HR-TEMによる粒界相観察

R-rich粒界相におけるGaとその他の元素との相関を局所解析するためにHR-TEMによるR-rich粒界相近傍の調査を行った。Fig. 6にはSC合金BのR-rich粒界相と $R_2Fe_{14}B$ 主相の境界部分であるa点およびb点の観察画像、及びそれらに対応する制限視野電子回折パターンを示す。a点では、 $R_2Fe_{14}B$ 主相である正方晶の電子回折パターンと非晶質または微結晶を示す非結晶相のハローパターンが混在している。一方、b点は合金Aと同じく $R_2Fe_{14}B$ 主相を含むが、多結晶を示す複数のリングパターンが見られた。なお、この多結晶については本報告では明確な同定は行っていない。続いて、a点とb点の

Fig. 4 FE-EPMA magnified image at marked region in Fig. 4. The distribution of Ga, Co, Al and Cu are shown. The warmer color represents higher concentrations of elements.

Fig. 5 FE-EPMA image of cross-section of SC alloy B. The distribution of Ga, Co, Al and Cu are shown. The warmer color represents higher concentrations of elements.

Fig. 6 HR-TEM observation at the edge of grain boundary in SC alloy B. The two SAD patterns corresponded to the measurement point A and B are shown.

EDSによる元素同定を行った結果をFig.7に示す。微量元素に着目すれば、a点では、Al, Cu, Gaの存在が明確に観察されるが、b点では確認できなかった。すなわち、合金BのR-rich粒界相には、少なくとも2つの相(結晶相および非結晶相)が存在し、非結晶相では特にAl, Cu, Gaが多く含まれることが判った。

3.6 考察

Gaを添加したSC合金では、緩やかな冷却速度においてR-rich粒界相にAl, Cu, Gaが偏析した非結晶相が部分的に形成されることを知見した。この現象については次のとおり考察される。すなわち、ネオジム焼結磁石用合金の凝固過程は、Feと $R_2Fe_{14}B$ 相による擬2元平衡状態図²²⁾によれば、1155℃以上の液相領域から $R_2Fe_{14}B$ 主相を晶出する包晶領域を通過し、665℃の3元共晶点でR-rich粒界相、 $R_2Fe_{14}B$ 主相、 $R_2Fe_7B_6$ 相の3相となるとされている。従って、1155℃から665℃の範囲における液相線に沿って、 $R_2Fe_{14}B$ 主相の構成元素として不要な微量元素がR-rich粒界相へ排出されることになる。凝固速度が緩やかとなれば、より平衡状態に近づくと考えられるため、微量元素はR-rich粒界相に偏析する傾向となる。Fig.7に示す非結晶相の性状については詳細な解析を行っていないが、ネオジム焼結磁石におけるR-rich粒界相が焼結後の冷却過程で生成することを参照すれば、微量元素としてAl, Cuを含む系において、Nd-rich粒界相と $Nd_2Fe_{14}B$ 主相の境界に数十nmの厚みでNd-Fe-B-Cuで構成される非晶質層が存在するとの報告がある³⁾。本報告のSC合金では、R-rich相にAl, Cu, Gaの偏析が認められた。これらの元素の相互作用について、Miedemaらの2元合金の相互作用エネルギー²³⁾は、Ga-Al系、Ga-Cu系およびAl-Cu系でそれぞれ4 kJ/mol, -25 kJ/mol, -32 kJ/molとなっておりGa-Al系のみ斥力の相関である。従って、先述のネオジム焼結磁石における知見を参考にして、本報告における非結晶相はNd-Fe-B-Cu-Ga系であると推定されるが、詳細な調査は今後検討すべきところである。続いて、本報告で知見された非晶相がネオジム焼結磁石の焼結工程へ及ぼす影響を考察する。一般論として、SC合金におけるR-rich相は急冷製造における最終凝固相であり、R-rich相に排出された微量元素によって部分的な非平衡相を発現する可能性がある。Fig.7で示したR-rich相内の酸素は、レアアースとの強い親和力によって RO_x または R_2O_3 の形態でR-rich相内に高融点酸化物相として存在するとの報告がある³⁾。従って、本系SC合金では、R-rich相内に排出されたAl, Cu, Gaは金属状態を維持して最終凝固相である合金相または金属間化合物に取り込まれると考える。特にGaについては、室温に近い融点を有するため、結晶化温度の低い非結晶相²⁴⁾が形成されていると思われる。このようなSC合金を用いてネオジム焼結磁石を製造した場合、通常の焼結温度より低い温度で、R-rich相内の非結晶相が結晶相に先行して融解し、R-rich相と $R_2Fe_{14}B$ 主相の界面の濡れ性を改善すると考えられる。実際、メルトスピン法で作製されたNd-Fe-B-Ga系合金による焼結磁石の特性評価において、GaがR-rich粒界相の濡れ性

Fig.7 EDS analysis at the grain boundary in SC alloy B. Fig. 7 (a) and Fig. 7 (b) corresponds to the amorphous-like phase and the crystalline phase at grain boundary, respectively.

を改善することで保磁力が向上した、との報告がある¹⁷⁾。本報告では、2種類の凝固速度が異なるSC合金の微構造を検討し、SC合金の凝固速度が緩やかになればR-rich粒界相にAl, Cu, Gaを含む非結晶相が生成されることを示唆した。SC合金の製造条件を適正化することで、さらに精度の高いR-rich粒界相形態の制御ができる可能性がある。ネオジム焼結磁石用合金の製造技術という側面から、省重希土化に貢献するグリーン・イノベーションの一つとして役立てていきたい。

文 献

- 1) K. Hono, T. Ohkubo, H. Sepehri-Amin: "Microstructure-Coercivity relationship of Nd-Fe-B Base Permanent Magnets", J. Japan. Inst. Metals, **76**(2012)2-11.
- 2) H. Sepehri-Amin, Y. Une, T. Ohkubo, K. Hono, M. Sagawa: "Microstructure of fine-grained Nd-Fe-B sintered magnets with high coercivity", Scripta Mater., **65**(2011)396.
- 3) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima, K. Hono: "Grain boundary and interface chemistry of an Nd-Fe-B based sintered magnet", **60**(2012)819-830.
- 4) T. Nishiuchi, M. Nakamura, S. Hirose, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai: "Detection of Neodymium-Rich Phase for

- Development of Coercivity in Neodymium-Iron-Boron-Based Alloys with Submicron-Sized Grains Using Position Lifetime Spectroscopy", 51(2010)535-541.
- 5) B. B. Straumal, Y. O. Kucheev, I. L. Yatskovskaya, I. V. Mogilnikova, G. Schütz, A. N. Nekrasov, B. Baretzky: "Grain boundary wetting in the NdFeB-based hard magnetic alloys", J. Mater. Sci., 47(2012)8352-8359.
 - 6) R. Ramesh, K. Srikrishna: "Magnetization reversal in nucleation controlled magnets. I. Theory", J. Appl. Phys., 64(1988)6406-6412.
 - 7) R. Ramesh, G. Thomas, B. M. Ma: "Magnetization reversal in nucleation controlled magnets. II. Effect of grain size and size distribution on intrinsic coercivity of Fe-Nd-B magnets", J. Appl. Phys., 64(1988)6416-6423.
 - 8) Y. Shinba, T. J. Konno, K. Ishikawa, K. Hiraga: "Transmission electron microscopy study on Nd-rich phase and grain boundary structure of Nd-Fe-B sintered magnets", J. Appl. Phys., 97(2002)6082-6086.
 - 9) P. Nothnagel, K. H. Muller, D. Eckert, A. Handstein: "The influence of particle size on the coercivity of sintered NdFeB magnets", J. Mag. Mag. Mater., 101(1991)379-381.
 - 10) J. D. Livingston: "Magnetic domain in sintered Fe-Nd-B magnets", J. Appl. Phys., 57(1985)4137-4139.
 - 11) F. Vial, F. Joly, E. Nevalainen, M. Sagawa, K. Hiraga, K. T. Park: "Improvement of coercivity of sintered NdFeB permanent magnets by heat treatment", J. Mag. Mag. Mater., 242-245(2002)1329-1134.
 - 12) H. Nakamura, K. Hirota, M. Shimano, T. Minowa, M. Honshima: "Magnetic properties of extremely small Nd-Fe-B sintered magnets", IEEE Trans. Magn., 41(2005)3844-3846.
 - 13) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono: "Grain boundary structure and chemistry of Dy-diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets", J. Appl. Phys., 107 09A745(2010).
 - 14) M. Tokunaga, M. Endoh, H. Harada: "Nd-Fe-B Sintered Magnets with Ga Addition", J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 34(1987)98-102.
 - 15) A. G. Popov, T. Z. Puzanowa, V. S. Gaviko, D. Y. Vasilenko, V. P. Vyatkin: "Formation of a High-Coercivity State in Sintered Nd-Fe-B-Ga Magnets by Thermocycling", Phys. Met. Metallograph, 101(2006)538-546.
 - 16) S. Pandian, V. Cahandrasekaran: "Effect of Al, Cu, Ga, and Nb additions on the magnetic properties and microstructural features of sintered NdFeB", J. Appl. Phys., 92(2002)6082-6086.
 - 17) I. Ahmad, H. A. Davies, R. A. Buckley: "Ultra high coercivity Nd-Fe-B permanent magnet alloy with small addition of Ga", Mater. Lett., 20(1994)139-142.
 - 18) T. Hattori, N. Fukumachi, R. Goto, N. Tezuka, S. Sugimoto: "Microstructural Evaluation of Nd-Fe-B Strip Cast Alloy", Mater. Trans., 50(2009)479-482.
 - 19) K. An, J. Hu, H. Qin, J. Chen, B. Li, X. Yu, Y. Wang, Z. Wang: "Crystalline Texture in (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B Melt Spun Ribbons", Mater. Trans., 44(2003)2258-2261.
 - 20) J. Bernardi, J. Fidler: "Microstructural analysis of strip cast Nd-Fe-B alloys for high (BH) max magnets", J. Appl. Phys., 83(1998)6396-6398.
 - 21) H. Kamiyabu, A. Sakakibara, H. Maeda, M. Hida: "Wettability and Supercooling Phenomena of Ga", Memories of the Faculty of Engineering, Okayama University, 23(1998)1-8.
 - 22) Y. Matsuura, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, K. Osamura: "Phase Diagram of the Nd-Fe-B Ternary System", J. J. Appl. Phys., 24(1985)L635-L637.
 - 23) F. R. Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, A. K. Niessen: Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys North Holland, Amsterdam, (1988).