

重点産業利用課題報告書

- ① 実施課題番号： 2007A1902
- ② 実施課題名： Nd-Fe-B 系焼結磁石に微量添加した Ag の蛍光 EXAFS
- ③ 実験責任者所属機関及び氏名：
日立金属株式会社磁性材料研究所 広沢 哲*、深川智機、小高智織
宮城工業高等専門学校総合科学系理数科 松浦 真、今野一弥
- ④ 使用ビームライン： BL01B1

【実験結果概要】

粉末冶金プロセスにより 31Nd-1B-0.17Ag-0.04Al-残部 Fe(wt%)の焼結磁石試料を磁界配向有無および焼結後熱処理有無の合計 4 種の状態に作製した。熱処理温度は 620°C、時間は 2 時間とした。EXAFS 測定は BL01B1 の EXAFS 測定装置とクライオスタットを用いて 20K で蛍光法により実施した。

全ての試料について明瞭な EXAFS が $k_{\max} = 20 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍まで観察された。熱処理の有無に関係づけられるような $k\chi(k)$ および $F(r)$ の違いはほとんど認められない。 $F(r)$ の基本的プロファイルは CxCl 型の NdAg(空間群 Pm3m, $a_0 = 0.3714 \text{ nm}$) に一致することから、添加した Ag の大部分は NdAg 化合物として存在し、熱処理によって変化しない環境下にあることが分かった。熱処理による $F(r)$ の変化を強いて認めるとすれば、熱処理後のメインピークの右裾、 $r = 0.325 \text{ nm}$ の位置に小さな肩が試料成形時の磁界配向の有無に関わらず共通する特徴として挙げられるが、この変化が測定精度の観点から有意かどうかも含めて、今後さらに詳細な研究が必要と考えられる。

1. 緒言

Nd-Fe-B 系焼結磁石は 1980 年代初頭に佐川らにより発明された現在最高性能の磁石材料である[1]。発明後 20 年を経てその性能は飛躍的に向上し、今後はますます電子制御化される自動車の電動アクチュエータおよびセンサに使用されるだけでなく、ハイブリッド自動車の駆動系などの新規用途が拡大し、その需要が拡大すると予測されている。ところが、これらの自動車用途では磁石温度が上昇しても磁力を維持することが補償されねばならず、そのために元素のクラーク数からみればバランスを欠いた量の重希土類元素を添加して保磁力を増強するという手法がとられている[2]。今後、磁石の大量消費時代を迎えるに当たり、このような事態から脱却して、大量消費に耐える磁石組成を有しながらも、高温での使用に耐える磁石材料の開発が求められている[3]。

Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力が焼結後の熱処理により改善されることは古くから知られているが[1]、その現象に微量の Cu や Al の存在が大きく関わっていることがその後の研究により明らかになっている[4]。今回、我々は熱処理における微量添加元素の役割を

解明する目的で、Cu と同属で磁石構成元素の吸収端との干渉が少ない Ag を用いて、熱処理に伴う Ag 原子周囲の局所構造の変化を捉えることを試みた。

2. 実験方法

粉末冶金プロセスにより 31Nd-1B-0.17Ag-0.04Al-残部 Fe(wt%)の焼結磁石試料を磁界配向有無および焼結後熱処理有無の合計 4 種の状態に作製した。熱処理温度は 620°C、時間は 2 時間とした。これら 4 試料の残留磁束密度(Br)と保磁力(HcJ)を表 1 に示す。

試料はダイヤモンド砥石を用いてサーフェスグラインダにより 3mm×5mm×12mm の直方体に加工した。磁界配向した試料の配向方向は 5mm の稜に平行で、X 線は 3mm×12mm の面に照射した。EXAFS 測定は BL01B1 の EXAFS 測定装置とクライオスタットを用いて 20K で蛍光法により実施した。検出器は 20 素子の多素子半導体検出器を用いた。

3. 実験結果

全ての試料について明瞭な EXAFS が $k_{\max} = 20 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍まで観察された。Ag の K 吸収端における EXAFS 関数 $k\chi(k)$ およびそれらのそのフーリエ変換 (動径分布関数) $F(r)$ を図 1 に示す。熱処理の有無に関係づけられるような $k\chi(k)$ および $F(r)$ の違いはほとんど認められない。観察された $F(r)$ をフィッティングする候補として CsCl 型 NdAg、AlB₂ 型 NdAg₂、および、液相焼結時に生成する Nd-rich 液相が凝固する際に生成すると考えられる Nd 酸化物に固溶した場合を想定して NdO₂(fluorite)、C タイプ Nd₂O₃(Mn₂O₃ 型) の酸素サイトに Ag が入った場合、さらに、Ag メタル単体の $F(r)$ 関数を計算した結果を図 2 に示す。この図に示すように、 $F(r)$ の基本的プロファイルは CsCl 型の NdAg(空間群 Pm3m, $a_0 = 0.3714 \text{ nm}$) に一致することから、添加した Ag の大部分は NdAg 化合物として存在し、熱処理によって変化しない環境下にあることが分かった。

図 3 に、観察した全ての試料について、CsCl 型 NdAg($a_0 = 0.3716 \text{ nm}$) を仮定して算出した $k\chi(k)$ 関数および $F(r)$ 関数と実測された関数とを重ねて示す。両者は極めてよい一致を示すが、計算結果と実測結果との差が $k\chi(k)$ 関数においてはおよそ 100 nm^{-1} 以上の高 k 領域で実測値の方が振動振幅が大きく残っている点と、 $F(r)$ 関数においては主ピーク(最近接 Nd-Ag に対応)よりも第二近接(最近接 Ag-Ag に対応)が弱い点にある。これらは NdAg が非常に小さいクラスターとして存在することを示唆する。

熱処理による $F(r)$ の変化を強いて認めるとすれば、熱処理前のほうが第二近接ピーク(最近接 Ag-Ag)が低いことと、熱処理後のメインピークの右裾、 $r = 0.325 \text{ nm}$ の位置に小さな肩が試料成形時の磁界配向の有無に関わらず共通する特徴として挙げられる。前者は最近接 Ag 原子の数が熱処理前のほうが熱処理後と比較して少ないことを示しており、熱処理によって Ag の周囲の原子配列がより CsCl 型の規則配置に近づいたことを示唆している。後者の変化については測定精度の観点から有意かどうかも含めて、今後さ

らに詳細な研究が必要と考えられる。

4. 考察

Nd-Fe-B の焼結過程では Nd に富む液相が生成し緻密化が進むことが知られている。Ag は Fe に固溶せず希土類との親和性が強いことから、Nd に富む液相中に濃化すると考えられ、焼結工程からの冷却凝固過程で液相からコングルエントに生成する NdAg 化合物が生成すると考えられる。Nd-Ag 2 元系での NdAg の融点は 952°C で、金属 Nd 相との間に融点 640°C の共晶反応がある。本実験で用いた試料の熱処理温度はこの共晶反応直下の温度であり、NdAg 相は融解することなく保存されると考えられる。

焼結工程からの冷却過程では平衡凝固組織に到達することなく非平衡凝固組織が形成されると考えると、熱処理工程では短距離の原子移動により粒界構造の緩和ないし平衡相の生成が伴うと思われる。Makita らは熱処理過程で Nd₂Fe₁₄B 結晶粒と Nd に富む粒界相との界面に Nd₂Fe₁₄B と対応格子界面を形成する fcc 構造の Nd 酸化物が生成することを報告している[5]。この相は非平衡相であり、最近、深川らによる Nd₂Fe₁₄B と蒸着 Nd 金属層との界面に生成する酸化 Nd 相の観察でも生成が認められ、磁石表面の Nd₂Fe₁₄B 結晶粒が示す保磁力の大きさととの因果関係が確認されている[6]。微量に添加した Cu の存在とこの fcc 相生成との関連については強磁界下での熱処理効果との関連のなかで秋屋らが粒界相の融点低下と関連づけて議論している[7]。fcc-Nd 酸化相は $a = 0.548$ nm を有し、深川らによれば、Mn₂O₃ 型 Nd₂O₃(空間群 Ia-3; $a = 1.108$ nm)の酸素が欠損し長周期構造が失われ元 1/2 周期に縮減した不規則相として理解できる[8]。

NdAg の生成と fcc-Nd リッチ相等の保磁力に影響を与えると考えられている相の生成あるいは Nd₂Fe₁₄B との結晶粒界面構造との関係およびその熱処理に伴う変化との関係を明確に議論することは現時点ではできないが、fcc-Nd 酸化物相との格子対応界面の生成が重要であるとする立場に立てば Cu や Ag のようにハード磁性相 Nd₂Fe₁₄B に入らず、Nd に富む粒界相に濃縮するタイプの微量添加元素は主相の磁性に直接影響を与えずに、Nd に富む粒界酸化物相と Nd₂Fe₁₄B 主相との界面構造を介して保磁力の増大に関与している可能性を指摘できる。すなわち、焼結過程で Nd に富む液相中に含有される酸素が焼結冷却後の熱処理過程で上記 Nd 酸化物相を Nd₂Fe₁₄B との界面に生成させる反応において、これらの添加元素が fcc-Nd 酸化物相/Nd₂Fe₁₄B 界面の整合性を改善するなどの可能性が考えられる。

5. 結言

焼結 Nd-Fe-B 系磁石に極微量添加した保磁力増大元素 Ag の EXAFS を測定し、Ag が NdAg 化合物形成していることが明確になった。保磁力値を増大させる熱処理によるスペクトルの明確な差は認められなかった。NdAg の生成と fcc-Nd リッチ相等の保磁力に影響を与えると考えられている相の生成あるいは Nd₂Fe₁₄B との結晶粒界面構造との関

係およびその熱処理に伴う変化との関係については、今後、さらに詳細な局所構造解析が必要と考えられる。

6. 参考文献

- [1] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura, “New material for permanent magnets on a basis of Nd and Fe,” J. Appl. Phys. 55 (1984) 2083.
- [2] M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura, and K. Hiraga, “Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds,” IEEE Trans. Magn. MAG-20, (1984) 1584.
- [3] 例えば、藤本慎司、「希少資源・元素戦略に対応する研究プロジェクトの例」、あたりあ、46 (2007) 549.
- [4] 例えば、H. Kato, T. Miyazaki, M. Sagawa and K. Koyama, “Coercivity enhancements by high-magnetic-field annealing in sintered Nd-Fe-B magnets”, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 4230 - 4232.
- [5] K. Makita and O. Yamashita, “Phase boundary structure in Nd-Fe-B. sintered magnets,” Appl. Phys. Lett., 74, (1999) 2056.
- [6] 深川智機、広沢 哲、「スパッタ Nd 膜/NdFeB 表面粒界面における界面組織と保磁力発現との関係」、日本金属学会講演概要集、2007 年春季大会、(2007) p. 182
- [7] 秋屋 貴博、加藤 宏朗、佐川 真人、小山 佳一、宮崎 照宣、「Nd-Dy-Fe-B 系焼結磁石の強磁場中熱処理と保磁力」、日本応用磁気学会誌、30 (2006) 447.
- [8] T. Fukagawa and S. Hirosawa, “Influence of Nd/Nd₂Fe₁₄B interface microstructure on coercivity of surface Nd₂Fe₁₄B grains in Nd sputtered NdFeB sintered magnets,” submitted to Acta Materialia.

図表の説明

表 1. 磁石試料の磁気特性

図 1. 各試料の Ag K-edge における観測結果。左図： $k\chi(k)$ 、右図：そのフーリエ変換(動径構造関数) $F(r)$ 。図中の数字は試料番号。

図 2. 観測結果(3)と各構造における Ag K-edge の計算結果。左図は $kc(k)$ スペクトル、右図はそのフーリエ変換(動径構造関数)。

図 3. 各試料の観測結果と NdAg(CsCl 型構造)とのフィッティング結果。左図は $kc(k)$ スペクトル、右図はそのフーリエ変換(動径構造関数)。

表 1. 磁石試料の磁気特性

番号	磁界配向有無	熱処理有無	B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)
1	あり	なし	1.390	671
2	あり	あり	1.378	966
3	なし	なし	0.916	847
4	なし	あり	0.941	1168

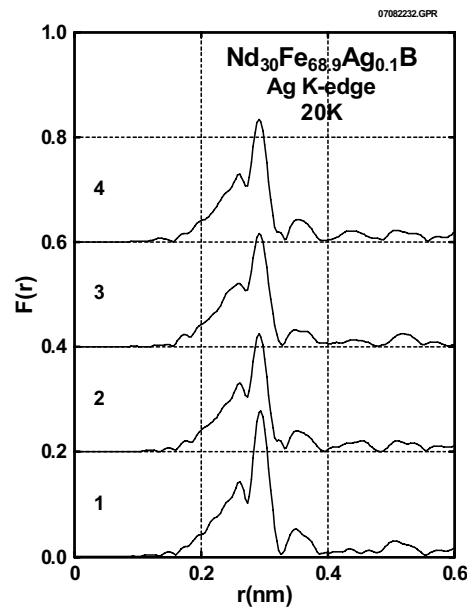
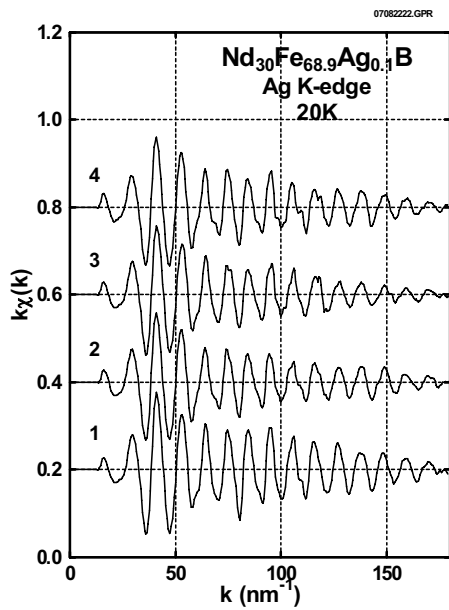


図1. 各試料の Ag K-edge における観測結果。左図： $k\chi(k)$ 、右図：そのフーリエ変換（動径構造関数） $F(r)$ 。図中の数字は試料番号。

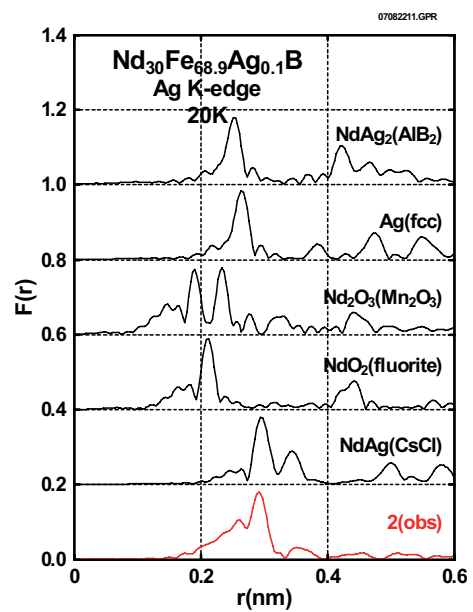
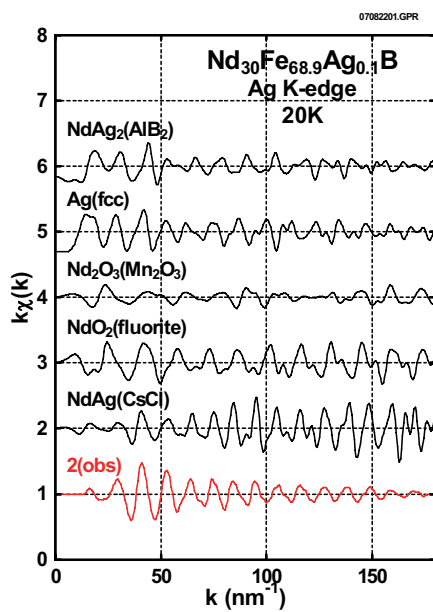


図2. 観測結果(3)と各構造における Ag K-edge の計算結果。左図は $k\chi(k)$ スペクトル、右図はそのフーリエ変換（動径構造関数）。

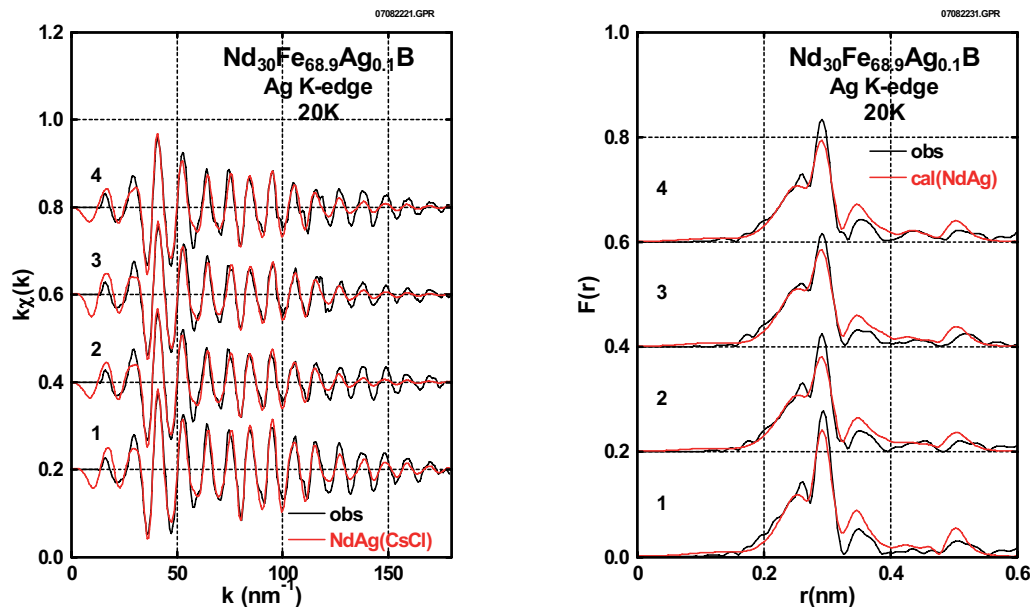


図3. 各試料の観測結果と NdAg(CsCl 型構造)とのフィッティング結果。左図は $k\chi(k)$ スペクトル、右図はそのフーリエ変換(動径構造関数)。