

**Ga 添加 Nd-Fe-B 焼結磁石の熱処理過程における
副相生成、熱力学計算、磁気特性の相関解明
Correlation between Secondary Phases Generation, Thermodynamic
Calculation, and Magnetic Properties of Ga-doped Nd-Fe-B Sintered
Magnets during Post-sinter Annealing Process**

石上 啓介^a, 吉成 彰裕^b, 飯田 祐己^b, 大久保 忠勝^c, 岡本 聡^a
Keisuke Ishigami^a, Akihiro Yoshinari^a, Hiroki Iida^a, Tadakatsu Ohkubo^a, Satoshi Okamoto^a

^a 東北大学, ^b 信越化学工業(株), ^c (独)物質・材料研究機構
^aTohoku University, ^bShin-Etsu Chemical Co., Ltd., ^cNational Institute for Materials Science

Nd-Fe-B 焼結磁石の磁気特性向上は、Dy や Tb などの希少重希土類元素添加や微細組織制御で実現されてきたが、希少元素供給の課題から、非希土類元素を利用した技術開発が重要である。Ga は微量添加で保磁力を大幅に向上させる非希土類元素として注目され、Nd₆Fe₁₃Ga 相の生成と粒界副相生成が保磁力向上と相関することが報告された一方で、Nd₆Fe₁₃Ga 相の生成を見ないでも保磁力が向上する報告もあり、詳細な熱処理条件・構成相・保磁力の関係は未解明である。本研究では、Nd₆Fe₁₃Ga 相の生成を抑制した Ga 添加 Nd-Fe-B 焼結磁石を用い、熱処理過程を模したその場 X 線回折実験により、副相生成・消滅と磁気特性の関係を解析し、重希土類フリー磁石の高性能化への可能性を明らかにした。

キーワード： Nd-Fe-B 永久磁石、その場 X 線回折、磁気特性、熱力学的平衡状態図

背景と研究目的：

省エネルギー社会の実現に必要な Nd-Fe-B 焼結磁石の磁気特性向上因子の特定と特性発現機構の理解は、産業的・社会的に重要な意義を持つ。これまで、Nd-Fe-B 焼結磁石の磁気特性向上は Nd₂Fe₁₄B 相の結晶磁気異方性を制御するための Dy や Tb などの希少重希土類元素の添加[1, 2]、微細組織内の Nd₂Fe₁₄B 結晶粒間の磁氣的相互作用を制御するための配向度制御[3]や粒界相制御[4]などで実現されてきた。しかしながら近年では、希少元素の供給に課題があることから、希少重希土類元素を含まない磁石の開発が推進されている。これを背景として、Cu や Al などの非希土類元素の微量添加による保磁力向上機構が再び注目を集めている。Ga は微量添加で保磁力を大幅に向上できる元素のひとつであることが知られている[5]。近年、Ga 添加量を 0.5 at.% および 1.0 at.% に増量した重希土類を含まない Ga 添加 Nd-Fe-B 焼結磁石が開発され[6]、Nd-Fe-B 焼結磁石の熱処理前後で、Nd₆Fe₁₃Ga 相の粒界三重点および粒界への生成と保磁力の増加が相関することが示された[7, 8]が、その一方で、Ga 0.1 at.% 添加の Nd-Fe-B 磁石においては、Nd₆Fe₁₃Ga 相の生成を見ないでも保磁力が向上することが示された[9]。しかしながら、熱処理中における Nd₆Fe₁₃Ga 相などの多様な粒界副相の生成と保磁力の相関に関してはまだ十分に整理されておらず、熱処理温度と生成相との熱力学的関係の解明が、さらなる材料開発のために求められている。そこで本研究では、B 添加量を調整して Nd₆Fe₁₃Ga 相の生成を抑制した Ga 添加 Nd-Fe-B 焼結磁石を試料とし、その熱処理プロセスを模した温度変化条件でその場 X 線回折(*in-situ* XRD)実験を行い、副相生成・消滅と磁気特性の相関を解析した。これにより保磁力向上の潜在的因子が解明され、微量元素を駆使した重希土類フリーの Nd-Fe-B 系永久磁石のさらなる高特性化が期待される。

実験：

測定試料

Ga 添加量を 0.49 at.%, 0.99 at.% とした B 過剰 Nd-Fe-B 異方性焼結磁石に最適熱処理を行った。この時の最適熱処理状態の焼結磁石の組成と磁化容易(優先配向)方向に外部磁場を印加した際の保磁力 H_{CJ} および残留磁化 B_r を表 1 に示した。最適熱処理の後、相構成リセット処理を施し、相

構成を焼結まま磁石に模したものを初期状態試料とした。

表 1. 相構成リセット処理前の焼結磁石の組成と磁気特性

Nd (at.%)	Fe (at.%)	Cu (at.%)	B (at.%)	O (at.%)	C (at.%)	N (at.%)	Ga (at.%)	H_{cJ} (T)	B_r (T)
14.86	77.58	0.12	6.04	0.27	0.36	0.27	0.49	1.36	1.365
14.86	77.07	0.11	6.05	0.28	0.37	0.27	0.99	1.31	1.350

熱処理中の相構成変化

初期状態試料の優先配向方向と試料長手方向が直交するように約 $0.19 \times 0.19 \times 5 \text{ mm}^3$ の角柱状に加工し、*in-situ* XRD 用試料とした。これを内径約 $0.7 \mu\text{m}$ の SiO_2 ガラスキャピラリに封入する際に、熱処理中の試料と石英の接触による化合物生成を防ぐ目的でロッドの両端を Ta でキャップし、酸化反応を防ぐ目的でキャピラリ内の Ar 減圧置換を行った[10]。Ar 置換時のベース真空度は約 10^{-3} Pa であった。この試料に磁石の焼結後熱処理を模した昇温・定温・冷却過程での XRD パターンを取得した。

回折計として SPring-8 BL02B2 の大型デバイシェラーカメラ、XRD パターンの記録に一次元半導体検出器(DECTRIS 社製 MYTHEN 1k)の double step モードを使用し[11]、X 線のエネルギーを $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Ga}$ 結晶の 002 反射が回折角範囲($2^\circ \leq 2\theta$ [11])に含まれる約 25 keV とした[12]。波長校正を CeO_2 標準粉末で行い、波長は約 $0.49609(7) \text{ \AA}$ であった。入射 X 線サイズはコリメータで縦約 0.5 mm 、横約 3.0 mm に平行光化し、その中に試料を完浴させた。X 線照射中にはスピナー機構を用いて試料を回転させ、このとき試料の優先配向方向をスピナー回転軸と直交する方向とした。試料加熱には電気炉(Anton Paar 社製 HKT1200)を用い、 300°C から 740°C の熱処理温度までの昇温および熱処理温度から 300°C までの降温過程における XRD パターンを取得した。ここで、類似組成の先行研究では 300°C 以下から室温までに磁気特性と相関する相の生成・消滅が見られなかったことから[12]、 300°C における相構成は室温の状態と同一と仮定した。X 線の照射時間は各温度で 60 秒とした。

磁気特性の熱処理温度依存性

初期状態試料を磁化容易方向と試料長手方向が平行となるように約 $0.5 \times 0.5 \times 3 \text{ mm}^3$ の角柱状に加工し、試料表面に酸化防止用の Ta 膜を約 15 nm マグネトロンスパッタで被覆し、これを磁気特性評価用試料とした。ここで試料形状と磁場印加方向は、磁化曲線の熱処理温度・Ga 添加量変化に注目するために、試料形状(反磁界)由来の磁化曲線の変形を可能な限り抑制するものとし[13]、外部磁場方向と磁化容易方向が平行な状態の反磁界係数 N_z は約 0.04 であった[14, 15, 16]。

磁気特性の評価には振動試料型磁力計(Lake Shore Cryotronics 社製 8607 VSM)を使用し、交流消磁の後に初磁化曲線を含む磁化曲線を最大外部磁場 2.8 T を印加して測定した。試料加熱には赤外加熱炉(ULVAC-RIKO 社製 MILA-3000-P-N)を用い、加熱雰囲気 Ar 減圧置換雰囲気(真空度約 10^{-2} Pa)とした。また、磁気特性評価用試料の温度履歴を *in-situ* XRD 用試料とほぼ同一にするために、各熱処理温度までの昇温速度および熱処理温度から 300°C まで降温速度は *in-situ* XRD 実験と同一とし、 300°C まで降温の後さらに室温まで冷却し、その後室温状態で磁気特性を評価した。

結果および考察：

図 1(a)は Ga $0.49 \text{ at.}\%$ 、 $0.99 \text{ at.}\%$ 磁石の磁化曲線の熱処理温度依存性、図 1(b)は保磁力と最大エネルギー積の熱処理温度変化の角度依存性である。図 2(a, b)は Ga $0.49 \text{ at.}\%$ 、 $0.99 \text{ at.}\%$ 磁石の降温過程の 300°C で測定した XRD パターンの熱処理温度依存性であり、図 2(c)は微細組織観察・計算状態図・先行研究[12]から予想される副相の XRD ピーク位置である。予想された副相の内、 GaNd_3 相と NdFe_4B_4 相は観測されず、それ以外の副相が熱処理中に生成・融解することが分かった。予想されなかった副相の回折ピークの内、Ga 量に依存せず観測されたものをピンク色、依存したものを水色で示した。予想されなかった副相の同定にはデータベース[17, 18, 19, 20, 21]を用い、Nd, Fe, B, Ga, Cu, O の 1 元系および 2 元系で試行したが、今のところ同定に至っていない。

Ga $0.49 \text{ at.}\%$ 磁石の保磁力の熱処理温度変化は 460°C で最大、それ以上で低下した。これに対して、Ga $0.99 \text{ at.}\%$ 磁石の保磁力は熱処理温度 480°C で極大、それ以上で温度増加に対して増減を繰

り返した。どちらの磁石も $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Ga}$ 相の結晶生成温度と dhcp-Nd 相の融解温度が保磁力極大温度と一致しなかったことから、保磁力増加が $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Ga}$ 相の相分率と正相関、 dhcp-Nd 相の相分率と負相関する挙動[12]は見られなかった。Ga 0.49 at.%磁石の $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Ga}$ 相は 560°Cから 600°Cの温度範囲で生成し、 dhcp-Nd 相はすべての温度で観測された。一方で、Ga 0.99 at.%磁石の $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Ga}$ 相は 630°Cから 660°Cの温度範囲で生成し、 dhcp-Nd 相は 630°Cで融解した。

Ga 0.49 at.%磁石と Ga 0.99 at.%磁石の両方で保磁力の熱処理温度変化が極大となる最低温度 (460°Cと 480°C、以下「最適熱処理温度」とする)で最大エネルギー積は最大値を示し、これより高温で単調に減少した。この保磁力と角形性の両方を増加させる微細組織変化は回折角 10.62°, 10.77°にピークを生じる相の相分率低下と結晶融解に対応した。また、Ga 0.49 at.%磁石で見られた保磁力と角形性をともに低下させる微細組織変化は回折角 10.83°, 9.57°にピークを生じる相の結晶生成と相分率増加に対応した。さらに、Ga 0.49 at.%磁石で見られた保磁力変化と比較して角形性の低下が大きい微細組織変化ははっきりとした相との対応関係が見つからなかった。

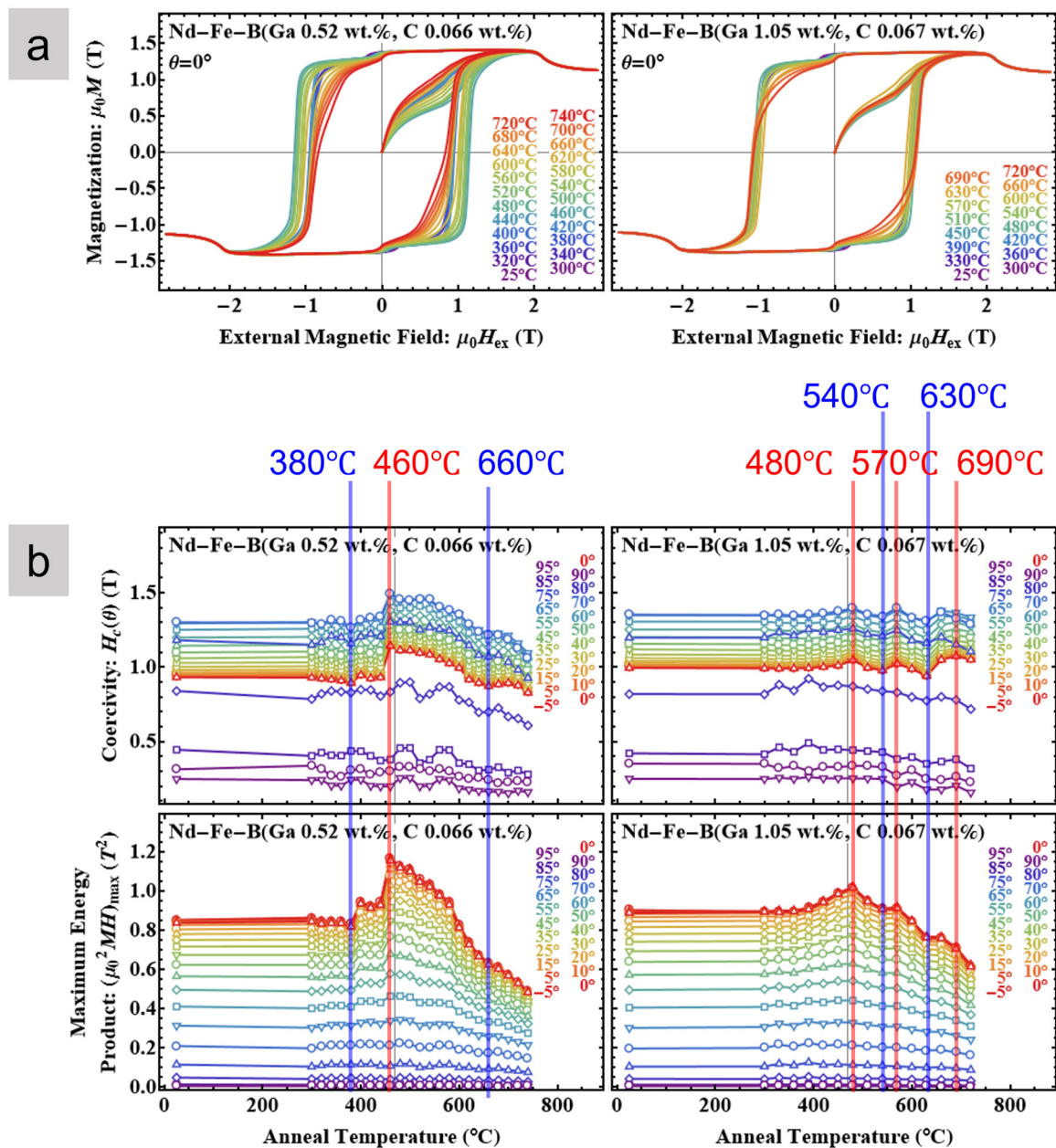


図 1. (a)Ga 0.49 at.%, 0.99 at.%磁石の磁化曲線の熱処理温度依存性。(b)保磁力と最大エネルギー積の熱処理温度変化の角度依存性。図中の赤線・青線はそれぞれ保磁力が極大・極小を示す温度。

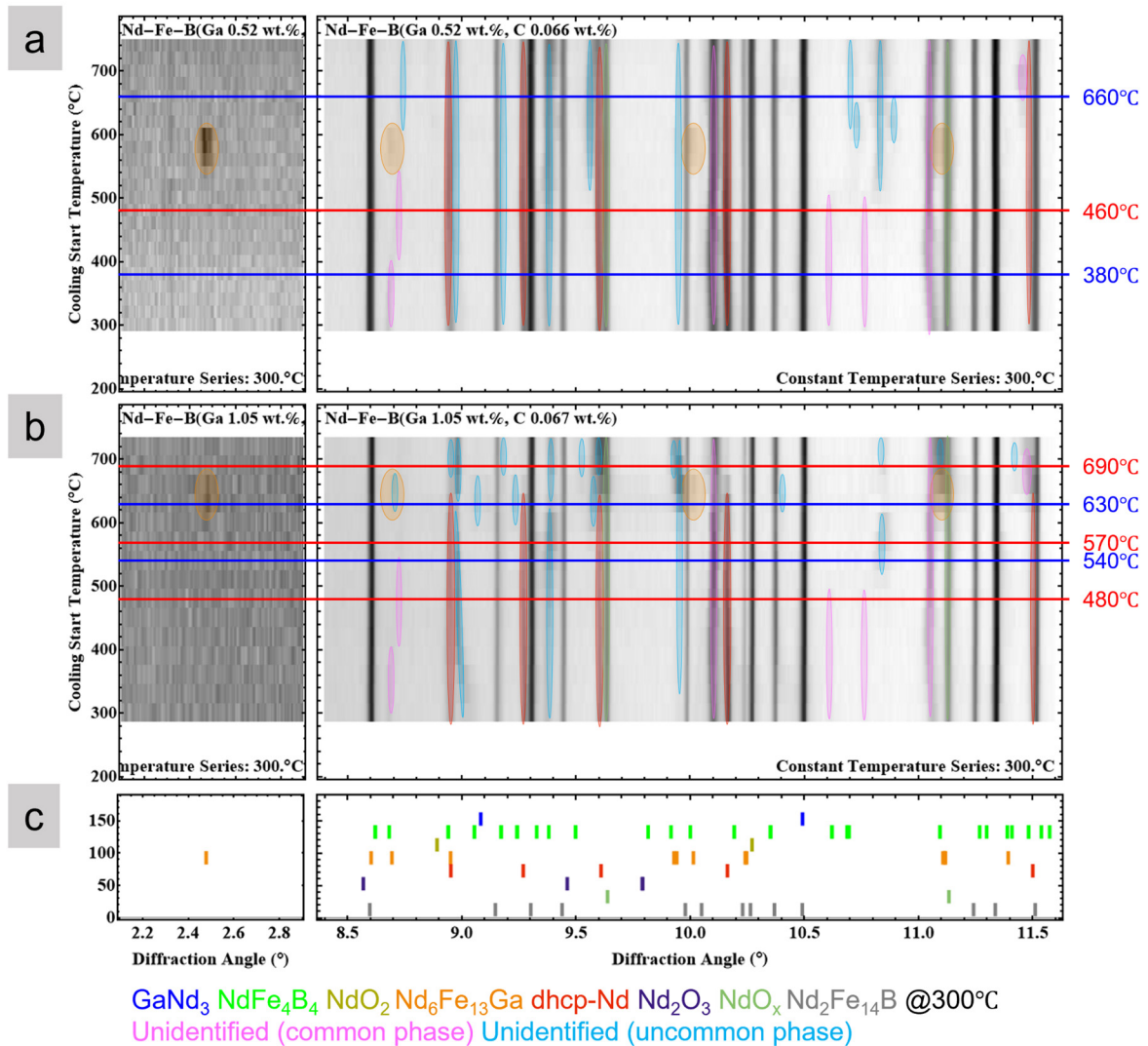


図 2. (a,b)Ga 0.49 at.%, 0.99 at.%磁石の降温過程の 300°Cで測定した XRD パターンの熱処理温度依存性。(c)微細組織観察・熱力学解析・先行研究から予想される副相の XRD ピーク位置。図中の赤線・青線はそれぞれ保磁力が極大・極小を示す温度。

謝辞：

Ga 添加 Nd-Fe-B 異方性焼結磁石は信越化学工業株式会社の廣田晃一博士、中村元博士、吉田三貴夫博士よりご提供いただきました。微細組織観察像と計算状態図は国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)の大久保忠勝博士、阿部太一博士よりご提供いただきました。本研究は、NIMS のデータ中核拠点が提供する無機材料データベース AtomWork[17]と計算状態図データベース Computational Phase Diagram Database (CPDDB)[18]、FIZ Karlsruhe GmbH が提供する結晶構造データベース Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)[19]、ノースウエスタン大学の Chris Wolverton グループが作成する熱力学と構造データベース The Open Quantum Materials Database (OQMD) [20, 21]を利用して実施されました。本研究は、文部科学省データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業 JPMXP1122715503、および、NIMS 磁石マテリアルズオープンプラットフォーム事業の助成を受けました。

参考文献：

- [1] Satoshi Hirose *et al.*, *Journal of Applied Physics* **59**, 873-879 (1986).
- [2] M. Sagawa *et al.*, *Journal of Applied Physics* **61**, 3559-3561 (1987).
- [3] Nobuyuki Kitai *et al.*, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **61(3)**, 117-121 (2014).
- [4] T.-H. Kim *et al.*, *Acta Materialia* **172**, 139-149 (2019).
- [5] M. Tokunaga *et al.*, *IEEE Transactions on Magnetics* **23(5)**, 2287-2289, (1987).
- [6] K. Nakajima *et al.*, *Japan Patent* 5767788, (2015).
- [7] T.T. Sasaki *et al.*, *Scripta Materialia* **113**, 218-221 (2016).
- [8] T.T. Sasaki *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds* **790**, 750-759 (2019).
- [9] X.D. Xu *et al.*, *Acta Materialia* **156**, 146-157 (2018).
- [10] Shintaro Kobayashi *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds* **892**, 162188 (2022).
- [11] S. Kawaguchi *et al.*, *Review of Scientific Instruments* **88**, 085111 (2017).
- [12] David Billington *et al.*, *Acta Materialia* **205**, 116517 (2021).
- [13] Thomas Schrefl *et al.*, *Journal of Applied Physics* **111**, 07A728 (2012).
- [14] Takahiro Yomogita *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **447**, 110-115 (2018).
- [15] Kazunori Miyazawa *et al.*, *Acta Materialia* **162**, 1-9 (2019).
- [16] Satoshi Okamoto *et al.*, *Acta Materialia* **178**, 90-98 (2019).
- [17] Yibin Xu *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics* **50**, 11RH02 (2011).
- [18] Taichi Abe *et al.*, *Science and Technology of Advanced Materials* **22(1)**, 557-570 (2021).
- [19] D. Zagorac *et al.*, *Journal of Applied Crystallography* **52**, 918-925 (2019).
- [20] James E. Saal *et al.*, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* **65**, 1501-1509 (2013).
- [21] Scott Kirklin *et al.*, *npj Computational Materials* **1**, 15010 (2015).