

ThMn₁₂ 型磁石の共存相および高温状態の測定 High-temperature Phase Measurement for ThMn₁₂ Type Magnets

矢野 正雄^a, 横田 和哉^a, 岡崎 宏之^b, 中村 哲也^b, 木下 昭人^a, 庄司 哲也^a, 河口 彰吾^b
Masao Yano^a, Kazuya Yokota^a, Hiroyuki Okazaki^b, Tetsuya Nakamura^b, Akihito Kinoshita^a, Tetsuya Shoji^a, Shogo Kawaguchi^b

^aトヨタ自動車株式会社 先端材料技術部, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aToyota Motor Corporation, ^bJASRI

永久磁石候補材として注目を集めている ThMn₁₂ 型化合物について、保磁力を有する組織形成の可能性について検討するため、透過配置にて室温から 1200°C の間で XRD(X 線回折 X-Ray Diffraction)測定を行った。その結果、主相である ThMn₁₂ 相の他に特定の温度域で希土類-遷移金属化合物の準安定相が存在することが明らかになった。

キーワード： ThMn₁₂ 型化合物、高温 XRD 測定

背景と研究目的：

近年、自動車の電動化とモーターの高効率化需要を背景に、モーターを構成する材料の高特性化が求められている。中でもモーターの小型化と高トルク化を実現してきた永久磁石には更なる高特性化の期待が大きい。自動車用駆動モーターには 1980 年代に発見された Nd₂Fe₁₄B 相を主相とするネオジウム磁石が主に使われている。この Nd₂Fe₁₄B 相の磁気特性を越える可能性のある化合物として ThMn₁₂ 構造の相が発表され、次世代の磁石材料候補として注目されている[1-3]。この磁石相が永久磁石として振る舞うためには、磁化反転の伝搬を止めるための粒界相が必要である[4]。ThMn₁₂ 相からなる磁石の実用化判断のためには、磁石相と共存する化合物相を知ることが必要不可欠である。

これまでの分析結果から、ThMn₁₂ 相と α-Fe などの相が共存することがわかっているが、その生成・消失の組成、温度はわかっていない。本研究では、ThMn₁₂ 相磁石の高保磁力化の指針獲得のため、これら共存相について室温から高温までの相分率や状態を知ることにより、共存相の消失、生成メカニズムを明らかにすることを目的としている。

実験：

高温における共存相を知るためには XRD が有効であるが、一般的なラボの XRD 測定では表面敏感な計測であるために、測定中の表面酸化の情報が多くなることで本質的な組織情報の獲得ができていないという問題がある。この問題を解決するために、石英キャピラリーに封入した Nd-Fe-B 焼結磁石試料をバルク敏感な透過配置にて XRD 測定した研究が SPring-8 BL02B2 において行われてきた(課題番号:2013A1011 など)。本課題では、同様の測定法を用いた。

実験は、BL02B2 常設の二軸粉末回折計で行った。レイアウトは透過型の XRD 配置にて、検出器は多連装型一次元半導体検出器を用いた。試料は厚さ 200 μm 程度のバルク体を用い、減圧 Ar ガス雰囲気中で石英キャピラリーに封入した。今回、外径 0.4 mm、厚さ 0.01 mm の石英製のキャピラリーを用いた。試料の加熱はグラフィートヒーターおよび、アントンパール社製の高温チャンバー HTK1200 を用いた。

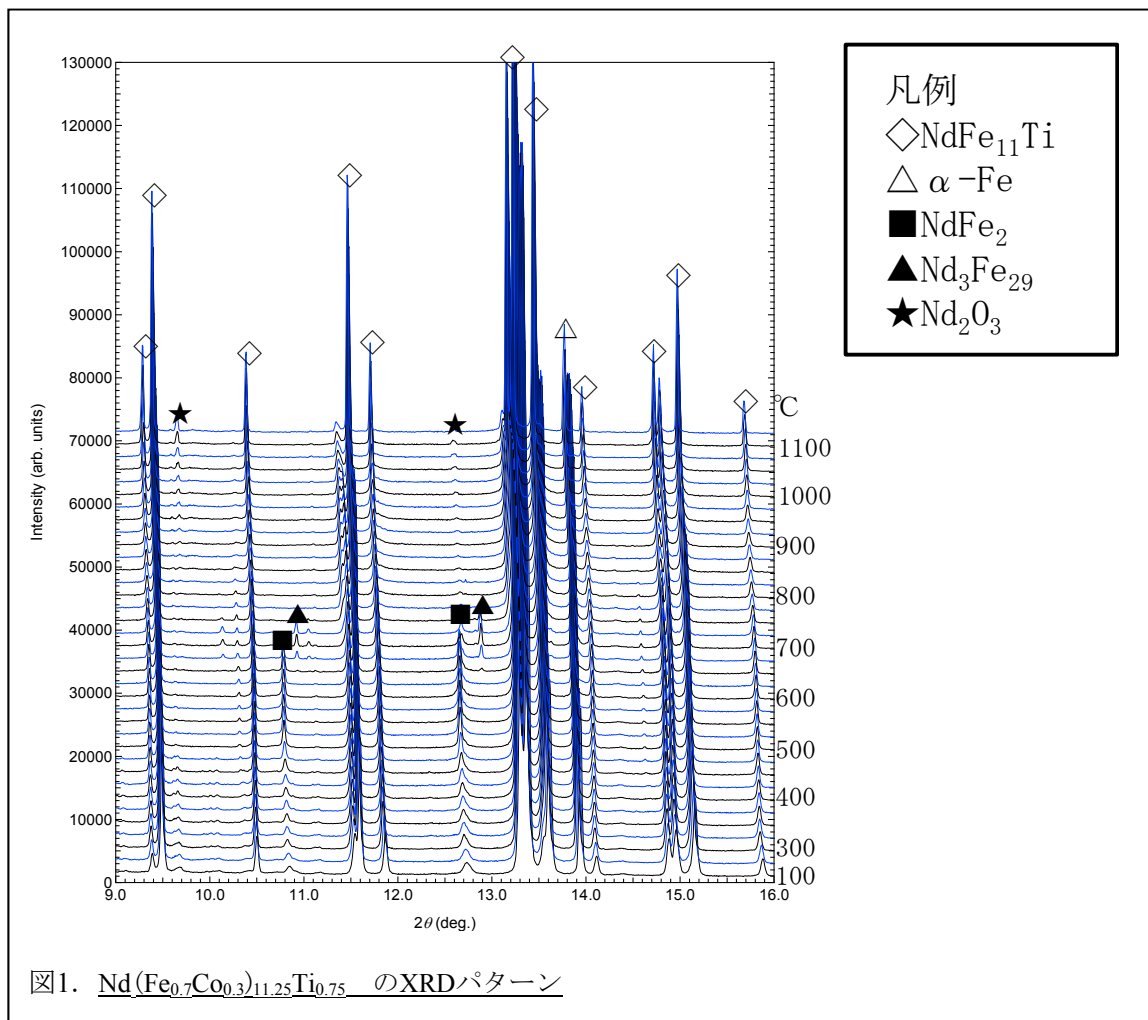
使用した X 線のエネルギーは 25 keV とし、X 線の波長校正は標準試料 CeO₂ で行った。X 線の試料位置でのサイズは 0.5 mm(垂直方向) × 3 mm(水平方向)であった。また、高温炉を設置した状態でバックグラウンドデータ測定を行った。試料は室温~1200°C の間で 25°C 刻みで昇降温させて測定を行い、1 温度あたり 180 秒の露光時間とした。

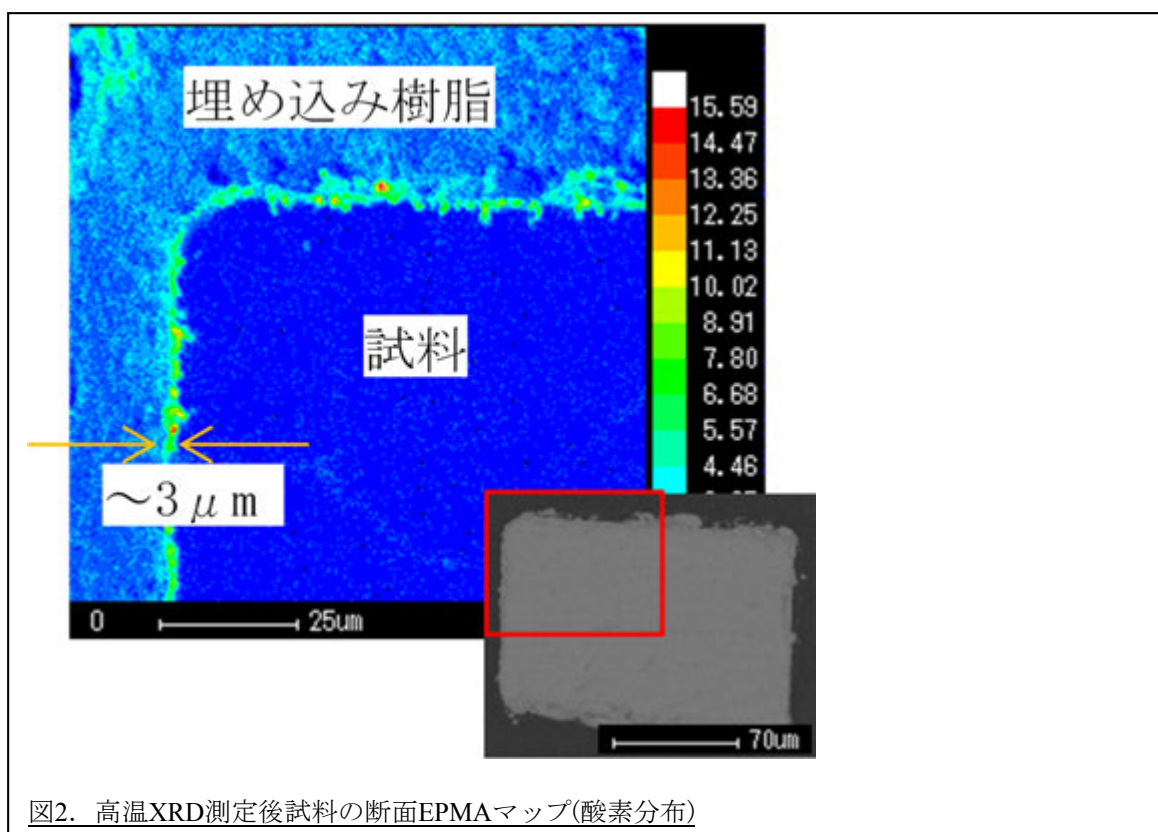
組成 Nd(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{11.25}Ti_{0.75} の試料はアーク溶解後、急冷により作製し、外径 φ0.4 mm の石英キャピラリーへ入る角柱状形状に加工した。

結果および考察：

図1にNd($\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$) $_{11.25}\text{Ti}_{0.75}$ のXRDパターンを100°C、300°Cから25°C刻みで1125°Cまで測定した結果を示す。主相である◇NdFe $_{11}\text{Ti}$ 相と△ α -Fe相は室温から1125°Cまで存在していることがわかった。一方、■NdFe $_2$ 相は室温から750°Cまで存在し、▲Nd $_3\text{Fe}_{29}$ 相は675°Cから750°Cの間で存在することから、これらの相は準安定相であると考えられる。今回の結果から、これら準安定相生成・消滅の温度を考慮した熱処理を行うことで、これらの準安定相を析出させる/させないといった組織形成が可能となる。

また、950°C以上では★Nd $_2\text{O}_3$ 相が見られることから、試料を封入した石英キャピラリー内部の酸素の影響があると考えられる。高温測定後の試料断面のEPMA(電子線マイクロアナライザ Electron Probe Micro Analyzer)画像を図2に示す。Nd $_2\text{O}_3$ 相は試料表面から3 μm のみの範囲に限られているため、950°C以上では、試料周囲の酸素と結合したために試料表面にNd $_2\text{O}_3$ 相が生成したと考えられる。これより、高温XRD測定による表面酸化の影響は9 vol%程度と見積もられ、高温XRDパターンのうち大部分は酸化の影響を受けていない部分からの情報であることがわかった。





今後の課題：

装置改良による計測時間の短縮と、データ解析の自動化により、高温状態図作成につなげる。

謝辞：

この成果の一部は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業未来開拓研究プログラム「次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発」の結果得られたものです。

参考文献：

- [1] Y. Hirayama *et al.*, *Scr. Mater.*, **95**, 70 (2015).
- [2] S. Suzuki *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **401**, 259 (2016).
- [3] T. Kuno *et al.*, *AIP Advances*, **6**, 025221 (2016).
- [4] H. Sepehri-Amin *et al.*, *Acta Materialia* **61**, 6622 (2013).