

平成21年 4月24日現在

研究種目：特別研究促進費  
 研究期間：2008～2008  
 課題番号：20900132  
 研究課題名（和文） パノスコピック形態制御を目指した希土類磁石材料の微構造解析  
 研究課題名（英文） MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF RARE-EARTH HARD MAGNETIC MATERIALS FOR THE CONTROL OF THEIR PANOSCOPIC MORPHOLOGIES  
 研究代表者  
 板倉 賢（ITAKURA MASARU）  
 九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授  
 研究者番号：20203078

研究成果の概要： Tb 処理を行なって高保磁力化させた NdFeB 系小型焼結磁石および厚膜磁石について、主に透過型電子顕微鏡を用いたナノ構造解析を行なった。Tb 処理に伴って、焼結磁石では極薄アモルファス界面層が生成し、小型厚膜磁石では Tb を含む強磁性相で囲まれたカプセル構造が形成されることを見出した。稀少な重希土類元素 Tb を粒界近傍のみに効果的に用いて保磁力を大幅に増大できるナノ組織が形成できることが明らかとなった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	0	1,600,000
年度			
総計	1,600,000	0	1,600,000

## 研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：ネオジウム磁石、パルスレーザー蒸着薄膜、焼結磁石、透過電子顕微鏡、集束イオンビーム加工、EELS 元素分析、STEM-EDX 組成分析

## 1. 研究開始当初の背景

モバイル機器や医療用マイクロマシン等に应用可能な高性能サブミリサイズ磁石が切望されている。微小な磁石体積を補う高い磁気特性が必要となるため、(1)バルク磁石の小型化および(2)薄膜プロセスによる創製の2方向からパノスコピック形態（原子レベルから階層的に組み上げられた組織形態）の制御に着目した研究が精力的に行われている。

(1) バルク磁石を小型化においては、微小

サイズへの機械加工に伴う磁気特性の劣化が問題となる。その改善策として、劣化した小型NdFeB焼結磁石表面に重希土類金属のDyやTb等を被覆して熱処理を施す「改質処理」が注目されており、劣化前以上に保磁力を大幅に向上できることがわかってきている。しかしながら、改質処理に伴う磁石内部の微細組織変化はまだ不明な点が多く、重希土類元素の役割ならびに保磁力機構の解明が急務となっている。

(2) 薄膜プロセスによる創製では、高い磁

気特性を維持しつつ厚膜化することが課題であり、高速成膜が可能なパルスレーザー蒸着 (PLD: Pulsed Laser Deposition) 法が注目されている。すでに、スパッタ薄膜に匹敵する磁気特性をもったNdFeB厚膜が作製できるようになってきており、強磁性相と軟磁性相を交互に積層した交換スプリング厚膜磁石の試作も始まっている。しかし、更なる高保磁力化のためには粒界構造や積層状態の制御などまだまだ解決すべき問題が多く残されている。

## 2. 研究の目的

本研究では、(1) Tb 改質 NdFeB 焼結小型磁石と(2)NdFeB 系 PLD 厚膜磁石の2種類のNdFeB 系磁石材料を採り上げ、主に透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて機能を効率よく発現させるパノスコピック形態を探索する。

(1) 申請者らは既に、Tb 改質処理に伴ってNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 主相を取り囲む薄い界面相が形成されることを見出している。しかしながら、薄い界面相の存在形態や構成元素ならびに磁気特性に与える影響については明確にできていない。そこで、Tb 改質磁石の粒界構造についてより詳細なTEM解析を行い、重希土類 Tb 元素の役割および磁化反転挙動と粒界微細構造 (界面相、組成など) と関連を明らかにする。

(2) Ta 基板上に PLD 成膜した NdFeB 厚膜では表面に Tb を被覆して熱処理を施すことで、保磁力を2倍以上に増大できることを見出されている。本研究では、Tb 被覆 NdFeB 磁石厚膜の微細構造をTEMを用いて詳細な微構造解析を行い、Tb 被覆処理が保磁力に及ぼす効果について検討する。また、強磁性 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相と軟磁性 Fe<sub>3</sub>B 相の複合ターゲットの採用により作製された積層型ナノコンポジット PLD 厚膜磁石についてもTEM微細構造解析を行い、積層状態を中心に更なる高性能化のための微構造制御に関する指針を得る。

## 3. 研究の方法

(1) 切削加工した NdFeB 焼結磁石に Tb を被覆後、Ar 雰囲気中で熱処理を施した。この Tb 改質磁石試料の中心部から集束イオンビーム (FIB) マイクロサンプリング法により電顕用試料を切り出し、TEM (JEM-2000EX/T, JEM-3200FSK および TECNAI-F20) により解析した。

(2) Nd<sub>2.4</sub>Fe<sub>14</sub>B 合金ターゲットに YAG レーザーを照射し、Ta 箔基板上に室温で 60 min 堆積させて NdFeB アモルファス厚膜を得た。この厚膜表面に Tb を 5 min 堆積させた後、赤外

線加熱を施して結晶化させた。さらに、Nd<sub>2.6</sub>Fe<sub>14</sub>B/Fe<sub>3</sub>B 複合ターゲットを用いたナノコンポジット厚膜磁石も作製した。これらの厚膜磁石から FIB マイクロサンプリング法により断面試料に加工したものを、TEM (JEM-2000EX/T および Tecnai 20F) を用いて解析した。

## 4. 研究成果

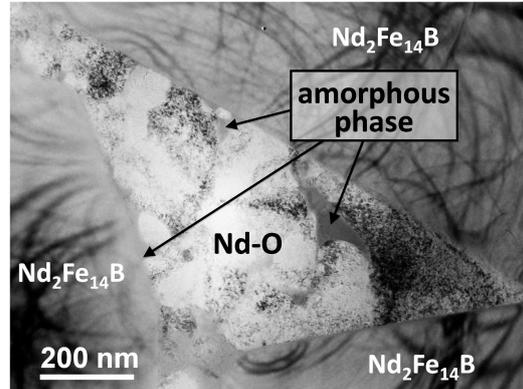


図1. Tb 改質 NdFeB 焼結磁石の Nd-rich 粒界部の TEM 明視野像

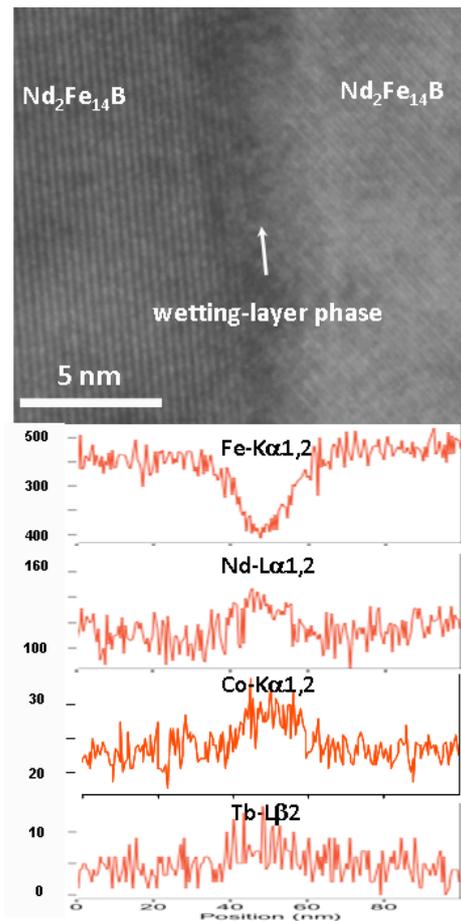


図2. Tb 改質 NdFeB 焼結磁石の界面層の高分解能像と EDS 組成分析

(1) 図 1 に  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  主相粒界の三重点に存在する Nd-rich 粒界相は明視野像を示す。粒界部は単一相ではなく、微細な  $\text{NdO}_{2-8}$  結晶相とそれらの間を埋めるアモルファス相から構成されていた。図 2 に示すように、このアモルファス相は主相同士の粒界にも幅 2nm 程度のごく薄い界面層として存在していた。STEM-EDS 組成分析を行った結果、アモルファス相は Co, Nd, Tb を主成分とし、Fe をほとんど含まないことがわかった。これらの結果より、主相粒界を拡散してきた Tb が粒界近傍の  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相と反応して Co-Nd-Tb アモルファス相を形成し、これが薄く拡がって主相を覆った粒界構造が形成されることが明らかとなった。この界面層構造が逆磁区発生を抑えて保磁力を向上させるものと推察される。ただし、アモルファス界面相は磁性をもつ可能性もあるため、逆磁区発生サイトの低減効果だけでなく、高保磁力化に及ぼす Tb の磁気的効果を含めて更なる解析が必要である。以上のように、Tb 改質処理は従来の  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  主相に重希土類を多量添加するのとは異なる

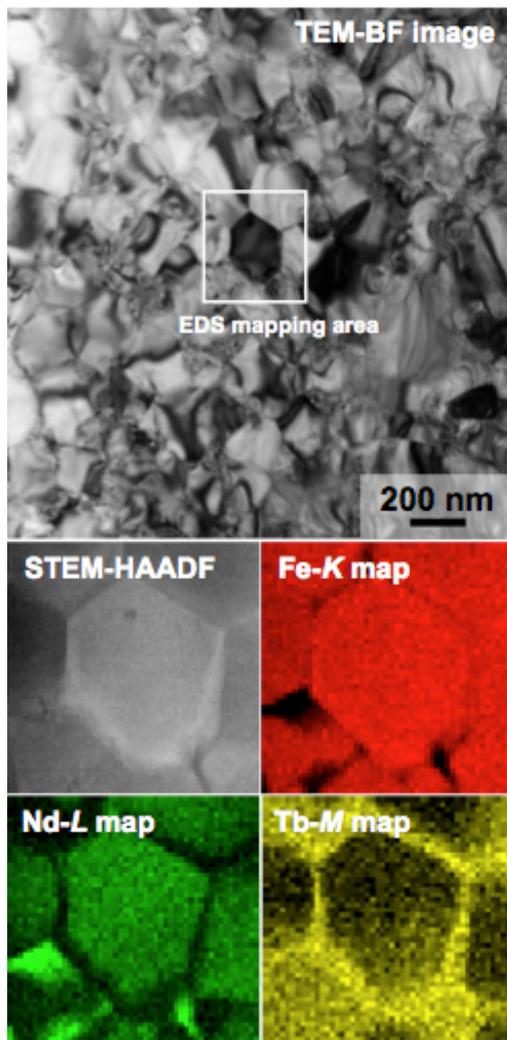


図 3. Tb 被服拡散処理を施した NdFeB 系 PLD 厚膜磁石の TEM 像と STEM-EDS マップ像

り、ごく少量の重希土類を粒界部のみに効果的に導入して高保磁力化する手法として期待できる。

(2) 図 3 に Tb 被服拡散処理を施した NdFeB 系 PLD 厚膜磁石の典型的な断面 TEM 組織を示す。厚膜表面から数  $\mu\text{m}$  を除く領域では粒径 50–200 nm 程度の微細な  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  結晶粒からなる等方的組織となっており、著者らが以前観察した Tb 添加なしの PLD 厚膜とほぼ同等の微細な粒径を保っていた。ただし、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  粒は角張った形状をしており、多量の Nd-rich 粒界相が生成していた。STEM-EDS 組成分析の結果、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  微結晶の粒界近傍に Tb を含む領域が形成されていることが判明した。Tb 被服後の赤外線加熱により厚膜中への Tb 浸透と結晶化が一旦に進行するため、生成する  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  結晶は微細なままで、微結晶の表面部のみが  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  層に置き換わったカプセル構造が形成され、余った Nd が粒界部に追い出されたものと推察される。一方、厚膜表面は  $\text{TbO}_2$  層で覆われており、その直下には  $\text{Fe}_2\text{Tb}$  相の生成も認められた。Nd 組成や Tb 被服量を調整することで更なる磁気特性の向上が期待できる。以上のように、Tb 被服拡散 NdFeB 系 PLD 厚膜磁石では、粒径 200 nm 程度の微細な  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  粒の表面部のみが  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  層に置き換わったカプセル構造が形成し、これが保磁力を大幅に向上させる。 $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  層は表層部だけに集中し、各  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  粒を均一幅で覆った構造となっているため、

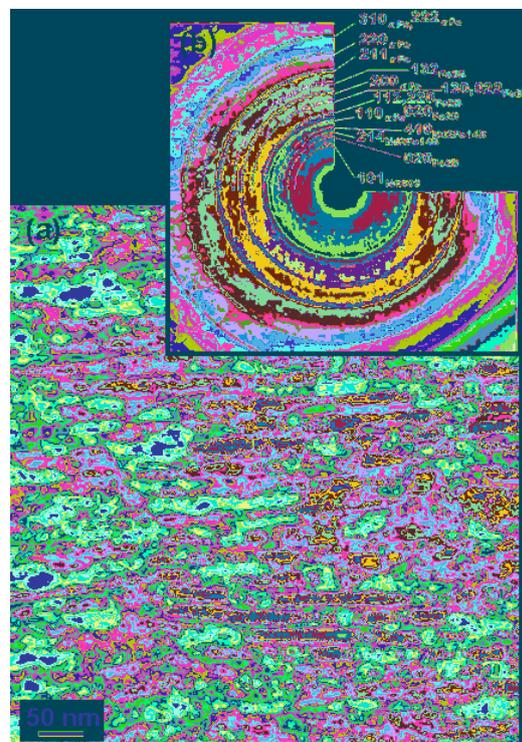


図 4. ナノコンポジット PLD 厚膜磁石の断面 TEM 像 (a) と電子回折パターン (b)

微量の Tb を効果的に用いて保磁力を大幅にアップさせる手法として大いに期待できる。

図4にNd<sub>2.6</sub>Fe<sub>14</sub>B/Fe<sub>3</sub>B ナノコンポジットPLD厚膜磁石のTEM明視野像と電子回折パターンを示す。α-Fe 軟磁性層と Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 硬磁性層が交互に積層された多層膜構造となっており、これに30 nm程度の微細粒(おそらくFe<sub>2</sub>B)が分散した組織となっていた。軟磁性層と硬磁性層はいずれも40nm程度の厚さであり、ターゲット材に比べてNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の割合がかなり少なくなっていた。このことはNd<sub>2.6</sub>Fe<sub>14</sub>Bとして堆積された薄膜の一部がα-Fe相とFe<sub>2</sub>B相に変態することを示唆している。以上のように、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bとα-Feのナノ積層構造が形成できていたが、狙いよりも軟磁性層の割合がかなり多くなっていた。今後、複合ターゲット材における硬磁性相の割合を調整するなどの改善により更なる磁気特性の向上が期待できる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① N. Watanabe, H. Umemoto, M. Itakura, M. Nishida, K. Machida, Grain Boundary Structure of High-Coercivity Nd-Fe-B Sintered Magnets with Tb-Metal Vapor Sorption, J. Phys., IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., Vol.1, 012033\_1-6 (2009), 査読有.
- ② N. Watanabe, H. Umemoto, M. Ishimaru, M. Itakura, M. Nishida, K. Machida, Microstructure Analysis of Nd-Fe-B Sintered Magnets Improved by Tb-metal Vapor Sorption, J. Microscopy, (2009), 印刷中, 査読有.

[学会発表] (計9件)

- ① 梅本博史, 渡邊奈月, 板倉 賢, 西田 稔, Tb改質したNdFeB焼結磁石の粒界構造と保磁力, 日本金属学会九州支部日本鉄鋼協会九州支部平成20年度合同学術講演会, 2008年6月7日, 九州大学
- ② 渡邊奈月, 梅本博史, 板倉 賢, 西田 稔, Tb改質したNdFeB焼結磁石の粒界構造と保磁力, 日本金属学会九州支部日本鉄鋼協会九州支部平成20年度合同学術講演会, 2008年6月7日, 九州大学
- ③ N. Watanabe, H. Umemoto, M. Ishimaru, M. Itakura, M. Nishida, Y. Tomokiyo, K. Machida, TEM analysis of high-coercive Nd-Fe-B sintered magnets treated by Tb-metal vapor sorption, The 7th

Polish-Japanese Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, 2008年9月9日, Warsaw, Poland

- ④ 梅本博史, 渡邊奈月, 板倉 賢, 西田 稔, Tb改質NdFeB焼結磁石におけるNd-rich粒界の微構造解析, 日本金属学会2008年秋期(第143回)大会, 2008年9月24日, 熊本大学
  - ⑤ H. Fukunaga, K. Nakayama, Y. Sakai, M. Nakano, T. Yanai, M. Ishimaru, M. Itakura, F. Yamashita, Magnetic properties and microstructure of multi-layered nanocomposite thick film-magnets prepared by PLD method, 53rd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 2008年11月11日, Texas, USA
  - ⑥ 梅本博史, 渡邊奈月, 石丸雅大, 板倉 賢, 西田 稔, Tb改質NdFeB焼結磁石におけるNd-rich粒界相の微細構造解析, 第50回日本顕微鏡学会九州支部総会・学術講演会, 2008年12月6日, 久留米大学医学部
  - ⑦ M. Ishimaru, M. Itakura, M. Nishida, M. Nakano, H. Fukunaga, Microstructure Analysis Of High Coercive PLD-Made NdFeB Thick-Film Improved By Tb-diffusion-Coating Treatment, The IUMRS International Conference in Asia 2008, 2008年12月11日, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan
  - ⑧ N. Watanabe, H. Umemoto, M. Itakura, M. Nishida, K. Machida, Grain Boundary Structure of High-Coercive Nd-Fe-B Sintered Magnets with Tb-Metal Vapor Sorption, The IUMRS International Conference in Asia 2008, 2008年12月11日, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan
  - ⑨ 渡邊奈月, 梅本博史, 板倉 賢, 西田 稔, Tb改質NdFeB焼結磁石の粒界構造解析, 日本金属学会2009年(第144回)春期大会シンポジウムS3, 2009年3月28日, 東工大岡山キャンパス
- #### 6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
板倉 賢 (ITAKURA MASARU)  
九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授  
研究者番号: 20203078