

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108  
 研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2009～2011  
 課題番号：21560706  
 研究課題名（和文） 機能性複合材料のマルチスケール組織解析  
 研究課題名（英文） Multi-scale characterization of functional composite materials  
 研究代表者  
 大久保 忠勝（OHKUBO TADAKATSU）  
 独立行政法人物質・材料研究機構・磁性材料ユニット・グループリーダー  
 研究者番号：00242462

## 研究成果の概要（和文）：

機能性複合材料の元素添加、熱処理に伴うナノ組織の変化と、特性変化の関係を明らかにするため、SEM、TEM 観察、3DAP 分析を行った。Nd-Fe-B 焼結磁石では、Dy 拡散処理や高温焼結後に行う低温熱処理によって、その保磁力が変化する原因を明らかにした。また、紫外光レーザーをセラミックス材料に応用し、固体燃料電池材料として注目されている Gd ドープ CeO<sub>2</sub> のイオン導電特性の低下の原因と考えられる粒界偏析、粒内の組成変動の解析に成功した。

## 研究成果の概要（英文）：

In order to understand the relationships between the property changes and the microstructural changes of functional composite materials due to additional element or annealing process, the structure was characterized by SEM, TEM and 3DAP with multi-scale. The origin of coercivity change by Dy diffusion process or low temperature annealing of Nd-Fe-B sintered magnet had been shown. And, the reason of ion conductivity deterioration of Gd doped CeO<sub>2</sub> was found to be related with grain boundary segregation and compositional fluctuation in the grain based on UV laser 3DAP analysis result.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：構造・機能材料、ナノ材料、解析・評価、電子顕微鏡、3次元アトムプローブ

## 1. 研究開始当初の背景

ナノコンポジット磁石、ナノ結晶軟磁性材料やナノ結晶・ナノ析出相分散超高強度材料などで代表される機能性複合材料の力学特性や磁気的特性は、母相の構造（結晶であれば粒径）、微細な第2、第3相の析出形態に大きく依存し、微量の添加元素もまた特性に

大きな影響を及ぼすことは一般的に知られている。しかしながら、その特性変化、機能発現のメカニズムは、未だ十分には理解されていない。それは、従来の解析手法では微量添加元素の分布を原子レベルで検出することが困難であることや、組織の不均一性により、局所的な解析のみでは特性との関連を理解

するのに不十分であることに起因する。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は機能性複合材料の構造変化（特にマイクロ組織の不均一構造の評価と、ナノ組織の構造と元素の分布状態の変化）と、力学特性と磁気特性、電気特性の関係を明らかにすることである。そのため、モデル合金及び実用材料において、元素添加、熱処理による特性変化を測定し、それぞれの試料について SEM、TEM に加えて、微量添加元素の分布を原子レベルで解析可能な 3DAP によるマルチスケール組織解析を行う。

## 3. 研究の方法

機能性複合材料の元素添加、熱処理に伴うナノ組織構造、元素分布、結晶粒の分布状態の変化と、機械的特性、磁氣的、電気的特性との機能性変化の関係を明らかにするため、試料を作製し、特性測定、SEM、TEM 観察、3DAP 分析を行う。具体的には以下の内容を実施した。

### (1) 試料作製・入手

共同研究を行っている研究機関、企業から、優れた特性を有する試料の提供を受ける。試料は

- 硬磁気特性が優れた Nd-Fe-B 系合金
  - 軽量で優れた耐熱性、機械強度を有する Mg 合金
  - 高強度、高加工性を有する鉄鋼材料
  - 小型、高出力の電池材料として注目される Li イオン電池材料
- 等の更なる特性向上を目指して、そのモデル合金、実用材料について実験を行っていく。

### (2) 走査型電子顕微鏡観察

FIB 装置を有する SEM により広領域の組織観察、元素マッピング、結晶方位解析を行い、TEM 観察、3DAP では解析が出来ない広領域の解析を行う。また、FIB によって表面を研磨しながら観察を繰り返すことで、3次元的な組織情報を得る。3次元再構成処理には、本研究で購入するコンピュータを使用する。

### (3) 透過型電子顕微鏡観察

TEM (物質・材料研究機構所有、加速電圧：200kV、300kV) により高分解能観察、エネルギーフィルター像観察、電子線高角散乱暗視野法(HAADF)により、3DAP では解析が出来ない広領域の観察、SEM・3DAP では困難な構造解析を行う。

### (4) 3次元アトムプローブ解析

作製した試料から 3DAP 試料研磨装置によって観察試料を作製し、レーザー補助広角 3DAP 装置により、精密な 3次元原子分布図を

作成し、ナノ組織の原子分布について解析を行う。また、レーザー補助広角 3DAP 装置の装置、測定条件の最適化を行うと共に、この新しい測定手法の現象を理解する。

## 4. 研究成果

### (1)Nd-Fe-B 焼結磁石のマルチスケール組織解析

Nd-Fe-B 系磁石は主相である Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B と Nd リッチな粒界相から成る複合材料である。この磁石は、自動車用モーターを始め多くの製品に用いられており、特性向上のキーマテリアルとして、重要な位置づけにある。

一般的に用いられる焼結磁石において、Dy を表面から粒界を介して磁石内部に拡散させることにより、省 Dy 化と特性向上が図られることは知られてきたが、この粒界近傍の組織を、SEM、TEM、3DAP によって解析した。図 1 は Dy 拡散処理前、及び処理後の反射電子 SEM 像であり、(c)の粒界近傍で粒内より若干明るくなっている領域が Dy の濃化した領域である。表面近傍の(b)では粒全体に拡散が進行しているため、このようなコントラ

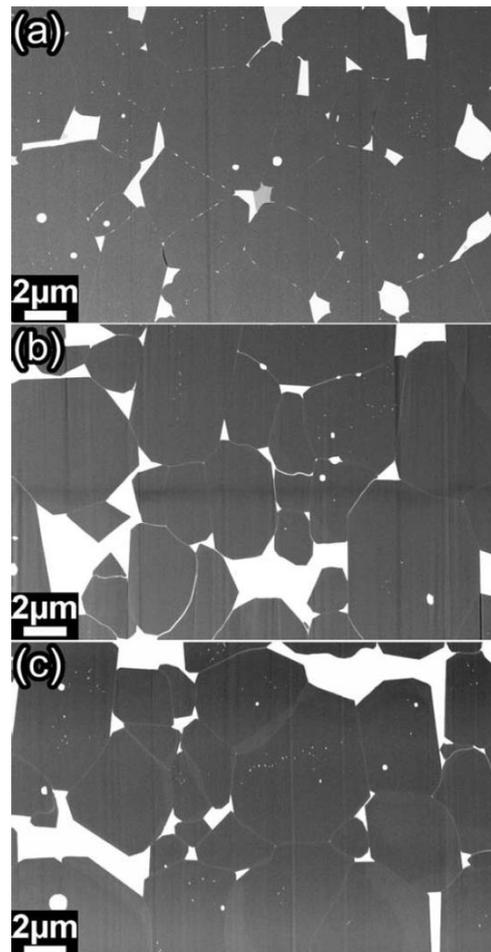


図 1 (a)Dy 拡散処理前、(b)処理後(表面近傍)、(c)処理後(内部)の反射電子 SEM 像

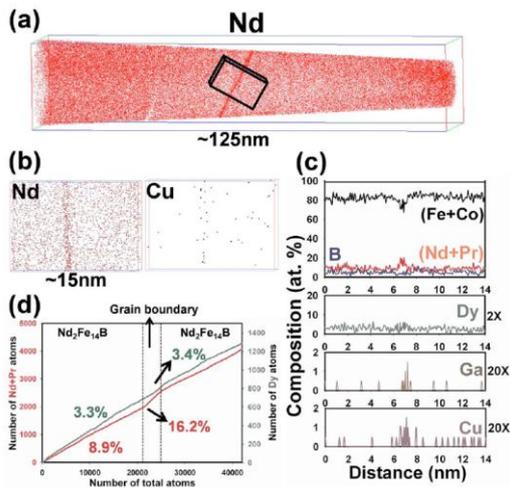


図2 Dy拡散処理後の粒界付近の3DAP解析結果

ストは確認されない。また、拡散処理によって、不連続であった粒界相が均一に変化していることも確認された。図2は、Dy拡散処理後の粒界付近の3DAP解析結果であり、Dyは粒界相、粒内とほぼ同じ組成であるのに対して、Ndは粒界相への濃化が確認された。同様に、粒界相にはCu、Ga等の非磁性元素が濃化しており、これが粒子間の交換結合を弱める働きをして保磁力が向上したものと考えられる。

また、この磁石は、高温焼結後に行う低温熱処理によって、その保磁力が変化することが知られていた。この原因については未だ十分に理解されておらず、本年度は、この保磁力変化の原因を明らかにするため、SEM、TEM、3DAPによるマルチスケール解析を実施し、その組織や構成元素の分布明らかにした。その結果、保磁力が最大になる試料では、粒界相において非磁性元素であるNd組成が最大になることが分かった。

さらに、アトムプローブによる解析の結果、焼結磁石粒界相では、Fe、Coの強磁性元素が60%以上であることが明らかになり、その組成を有する薄膜モデル磁石では、軟磁気特性を示すことが明らかになった。従って、更なる保磁力向上には、粒界相中の非磁性元素濃度の向上が必要であることが分かった。

今後、詳細な解析を進めるとともに、得られた知見を材料設計、製造プロセスにフィードバックし、更なる特性向上を目指していく。

## (2) HDDR プロセスで作製された Nd-Fe-B 磁石の特性向上とマルチスケール組織解析

焼結磁石よりも、更に微細な粒径を有する HDDR 磁石は、粒径から期待される大きな保磁力が達成されておらず、その特性向上が求められている。本研究では、プラズマ焼結法を用いて試料を作製し、その特性向上を達成す

るとともに、マルチスケール解析から、焼結時の変形により異方性が向上したことがその原因であることを明らかにした。

## (3) レーザーアトムプローブによるバルクセラミックス材料の組織解析

従来のアトムプローブは、その応用範囲が導電性材料に限定されていたが、近年、紫外光レーザーを用いることで半導体、絶縁体の解析が可能になった。本研究では、この手法を種々のセラミックス材料に応用し、定量的な解析を行うことに成功した。例えば、固体燃料電池材料として注目されている Ga ドープ CeO<sub>2</sub> では、イオン導電特性の低下の原因として粒界偏析、粒内の組成変動が予想されていたが、これまで、その詳細は明らかではなかった。この問題を明らかにするために、マルチスケール解析を実施した。図3に示すような TEM 解析の結果からは粒界偏析や粒内の組成変動をとらえることはできなかったが、図4に示す 3DAP 解析の結果では、明らかに粒界での Gd の偏析と粒内での Gd と Ce の濃度揺らぎが確認でき、イオン導電特性の低下

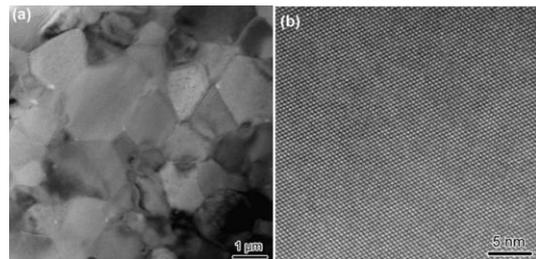


図3 CeO<sub>2</sub>の(a)明視野TEM像と(b)高分解能TEM像

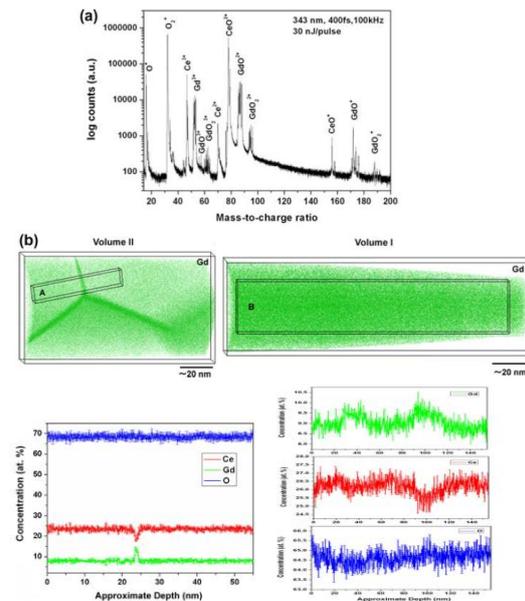


図4 CeO<sub>2</sub>の3DAP測定結果 (a)マススペクトル、(b)Gd原子マップと(c)選択領域A,Bの組成プロファイル

の原因を明らかにすることができた。

(4)短波長レーザーアトムプローブによる絶縁体の電界蒸発メカニズム解明

短波長レーザーアトムプローブによって、バルク絶縁体解析に成功したが、その電界蒸発メカニズムについては、全く理解されていなかった。この現象を理解するために行ったMgO 試料の電界イオン顕微鏡像観察では、レーザー照射時に拡大率の増加が観察され、また、印加電圧一定で、レーザー強度を変えたアトムプローブ測定においては、質量スペクトルのピークシフトが観察された。さらに、これらの現象は短波長である紫外光で顕著になることも確認された。従って、このような絶縁体の電界蒸発は、レーザー照射による電子励起によって、試料の導電性が変化し、電圧が上昇したことに起因すると考えられる。

#### 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7件)

- ① H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima and K. Hono, Grain boundary and interface chemistry of a Nd-Fe-B sintered magnet, Acta Mater., 査読有り, 60 (2012) 819-830.
- ② Y.M. Chen, T. Ohkubo and K. Hono, Laser assisted field evaporation of oxides in atom probe analysis, Ultramicroscopy, 査読有り, 111 (2011) 562-566.
- ③ F. Li, T. Ohkubo, Y.M. Chen, M. Kodzuka and K. Hono, Quantitative atom probe analyses of rare-earth-doped ceria by femtosecond pulsed laser, Ultramicroscopy, 査読有り, 111 (2011) 589-594.
- ④ T. Ohkubo, Y. M. Chen, M. Kodzuka, F. Li, K. Oh-ishi and K. Hono, Laser-assisted Atom Probe Analysis of Bulk Insulating Ceramics, MRS 2009 Fall Meeting Proc., 査読有り, (2011) 1231-NN02-09
- ⑤ H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo and K. Hono, Grain boundary structure and chemistry of Dy-diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets, J. Appl. Phys., 査読有り, 107 (2010) 09A745(3pages).
- ⑥ F. Li, T. Ohkubo, Y.M. Chen, M. Kodzuka, F. Ye, D.R. Ou, T. Mori and K. Hono, Laser-assisted three-dimensional atom probe analysis of dopant distribution in Gd-doped CeO<sub>2</sub>, Scripta Mater., 査読有り, 63 (2010) 332-335.
- ⑦ R. Gopalan, H. Sepehri-Amin, K. Suresh, T. Ohkubo, K. Hono, T. Nishiuchi, N. Nozawa and S. Hirokawa, Anisotropic Nd-Fe-B

nanocrystalline magnets processed by spark plasma sintering and in-situ hot pressing of HDDR powder, Scripta Mater., 査読有り, 61 (2009) 978-981.

[学会発表] (計18件)

- ① 大久保忠勝, H. Sepehri-Amin, 宝野和博, T. Schrefl, “マイクロマグネティクスシミュレーションによるNd-Fe-B焼結磁石磁化過程の検討”, 日本金属学会 2011年秋期(第149回)講演大会, 2011/11/07-09, 沖縄コンベンションセンター, 那覇市
- ② 大久保忠勝, H. Sepehri-Amin, 宝野和博, “マルチスケール組織解析による保磁力発現機構の解明”, 第35回日本磁気学会学術講演会, 2011/09/27-30, 朱鷺メッセ国際会議場, 新潟市
- ③ H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima, K. Hono, “Grain boundary and interface chemistry of a Dy-free Nd-Fe-B sintered magnet”, The Magnetism Society of Japan (MSJ), 2011/09/27-30, 朱鷺メッセ国際会議場, 新潟市
- ④ 大久保忠勝, H. Xiu, H. Sepehri-Amin, 西内武司, 広沢哲, 宝野和博, “Nd-Fe-B 磁石における焼結後熱処理による磁気特性と組織変化”, 日本顕微鏡学会 第67回学術講演会, 2011/05/16-18, 福岡国際会議場, 福岡市
- ⑤ T. Ohkubo, S. Hossein, Y. Une, K. Hono, M. Sagawa “Microstructure of fine grained high coercivity Nd-Fe-B sintered magnet”, InterMag 2011, 2011/04/25-29, Taipei International Convention Center, 台湾
- ⑥ 大久保忠勝, “FIB-SEM/TEM/3DAP によるNdFeB 磁石のマルチスケール組織解析”, 「高性能磁石材料研究とナノ計測技術」研究会, 2011/01/12, 新世代研究所, 千代田区
- ⑦ 大久保忠勝, 宝野和博, “FIB-SEM/TEM/3DAP によるマルチスケール組織解析”, 日本顕微鏡学会マテリアル電子線トモグラフィ研究部会講演会, 2010/11/27, 工学院大学, 新宿区
- ⑧ 大石敬一郎, C. Mendis, 大久保忠勝, 宝野和博, “Mg-2.4at%Zn 合金の時効硬化性に及ぼす微量添加元素の効果”, 2010日本金属学会秋期大会, 2010/09/25-27, 北海道大学, 札幌市
- ⑨ 大久保忠勝, H. Sepehri-Amin, 宝野和博, “Dy 拡散処理したNd-Fe-B 焼結磁石のマルチスケール組織解析”, 第34回日本磁気学会学術講演会, 2010/09/04-07, つくば国際会議場, つくば市
- ⑩ T. Ohkubo, H. Sepehri-Amin, W.F. Li, K. Hono, “Grain boundary structure and chemistry of Dy-containing and Dy-diffused

Nd-Fe-B sintered magnets”, REPM'10, 2010/08/29 - 2010/09/02, Grand Hotel Toplice, Bled, Slovenia

- ⑪ H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirose, K. Hono, “3D atom probe investigation of the microstructure evolution during the HDDR process of  $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{72.8}\text{Co}_{8.0}\text{B}_{6.5}\text{Ga}_{0.2}$  powder”, REPM'10, 2010/08/29 - 2010/09/02, Grand Hotel Toplice, Bled, Slovenia
- ⑫ 大久保忠勝, 陳一萌, 小塚雅也, F. Li, 大石敬一郎, 宝野和博, “短波長レーザーアトムプローブの開発と応用”, 日本顕微鏡学会第66回学術講演会, 2010/05/23-26, 名古屋国際会議場, 名古屋市
- ⑬ 大久保忠勝, H. Sepehri-Amin, 西内武司, 広沢哲, 宝野和博, “レーザーアトムプローブによる水素不均化Nd-Fe-B磁石合金中軽元素の定量解析”, 日本顕微鏡学会第66回学術講演会, 2010/05/23-26, 名古屋国際会議場, 名古屋市
- ⑭ 大久保忠勝, H. Sepehri-Amin, W.F. Li, 宝野和博, 西内武司, 広沢哲 “レーザー補助アトムプローブによるNd-Fe-B磁石粒界の組成解析”, 日本金属学会2010年春期(第146回)大会, 2010/03/28-30, 筑波大学, つくば市
- ⑮ T. Ohkubo, W.F. Li, H. Sepehri-Amin, K. Hono, “Multi-scale characterization of Nd-Fe-B permanent magnets” 2009 MRS Fall Meeting, 2009/11/30 - 2009/12/04, John B. Hynes Convention Center, Boston, USA
- ⑯ 大久保忠勝, H. Sepehri-Amin, 宝野和博, 西内武司, 広沢哲, “HDDR Nd-Fe-B系磁石のナノ組織形成過程”, 日本金属学会2009年秋期(第145回)大会, 2009/09/15-17, 京都大学吉田キャンパス, 京都市
- ⑰ 大久保忠勝, 陳一萌, 小塚雅也, 森田孝治, 宝野和博, “短波長レーザー3DAPによるセラミックス材料の原子レベル組織解析”, 日本金属学会2009年秋期(第145回)大会, 2009/09/15-17, 京都大学吉田キャンパス, 京都市
- ⑱ R. Gopalan, H. Sepehri-Amin, S. Koppoju, T. Ohkubo, K. Hono, T. Nishiuchi, S. Hirose, “Grain orientation and magnetic properties of HDDR Nd-Fe-B magnets in-situ deformed during spark plasma sintering”, EUROMAT 2009, 2009/09/07-10, The Scottish Exhibition and Conference Centre, Glasgow, UK

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大久保 忠勝 (OHKUBO TADAKATSU)

独立行政法人物質・材料研究機構・  
磁性材料ユニット・グループリーダー  
研究者番号：00242462

### (2) 連携研究者

宝野 和博 (HONO KAZUHIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・  
フェロー

研究者番号：60229151

### (3) 連携研究者

なし