

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360291

研究課題名(和文)実次元超顕微解析に基づく異方性Nd-Fe-B系磁石材料の配向組織制御

研究課題名(英文)Control of oriented textures for anisotropic Nd-Fe-B hard magnetic materials based on real-dimensional ultra-microscopy analysis

研究代表者

板倉 賢 (Itakura, Masaru)

九州大学・総合理工学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20203078

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：高い保磁力を保ちつつ磁化を高めた結晶粒配向組織への制御指針を得るために、3つの製法で作製した異方性Nd-Fe-B系磁石材料について実次元超顕微解析を行い、1. HDDR磁石の微結晶配向組織に及ぼす構造的要因の制御、2. 熱間加工磁石の微結晶配向組織に及ぼす構造的要因の制御、3. PLD厚膜磁石のナノコンポジット組織の解析、の3つの課題に取り組んだ。特筆すべき成果は、サブミクロンレベルのNd₂Fe₁₄B微細粒の配向組織についてプリセッション電子回折法による結晶方位解析を実現し、Nd₂Fe₁₄B微細粒のc軸配向度に影響する因子を解明して磁化を向上させる制御指針を得たことである。

研究成果の概要(英文)：Three kinds of anisotropic Nd-Fe-B magnetic materials were investigated by the real-dimensional ultra-microscopy analysis in order to realize the optimum microcrystalline textures with higher remanences and coercivities, and the following three researches were carried out: 1. Control of the microstructural factors affecting on the oriented microcrystalline texture in the HDDR-processed Nd-Fe-B magnets, 2. Control of the microstructural factors affecting on the oriented microcrystalline texture in the hot-deformed Nd-Fe-B magnet, 3. Analysis of a nanocomposite texture in the PLD-made Nd-Fe-B thick film magnet. One of notable results is to realize the crystallographic orientation analysis of sub-micron sized Nd₂Fe₁₄B crystal grains by the precession electron diffraction technique in TEM, and to clarify some microstructural factors controlling the degrees of c-axis orientation, or the remanences.

研究分野：工学

キーワード：ネオジム磁石 熱間加工磁石 HDDR磁石 薄膜磁石 電子顕微鏡 結晶方位解析 プリセッション電子回折

1. 研究開始当初の背景

これからの低炭素化社会に向けて、エネルギー変換の高効率化が求められており、モーターやセンサー等に用いられるNd-Fe-B系磁石の高性能化が緊急の課題になっている。磁石の高性能化においては磁化(磁束密度)と保磁力を高めることが重要となるが、最近では保磁力を優先する余り磁化を犠牲にしているケースが少なくない。例えば、ハイブリッドカーの駆動用モーター等ではエンジンルームのような高温に耐えるために室温で30 kOe程度の保磁力が必要となり、稀少で高価な重希土類(Dy, Tb)を多量添加することで対応している。しかし、DyやTbはFeと反強磁性的に結合するので、これら重希土類の添加は磁化の低下を招いてしまう。また、昨今レアメタルが社会問題になるほど高騰していることから、できる限り重希土類などのレアメタルに頼らずに高性能化することが急務である。

このような状況の中で、ナノ構造解析の主役である透過電子顕微鏡(TEM)においては顕微法と分光法を融合した超顕微法を実材料にまで適用できる環境が整い、さらに走査電子顕微鏡(SEM)においても極低加速電圧の利用によりTEM並みの空間分解能でSEM像を取得できるようになり、従来の微細構造解析では気づけなかった極微構造の存在が明らかにされつつある。例えば、焼結磁石よりも一桁微細なサブミクロン結晶粒の粒界構造(引用文献①)や、粒界近傍に重希土類を導入する粒界改質(引用文献②③④)等において次元を異にする水準の微細構造解析の結果が次々に報告されつつあるが、これらの研究においても保磁力を優先する余り磁化が犠牲になっている。

磁化を向上させるには、Nd₂Fe₁₄B主相以外の非磁性相の低減、ならびに主相結晶粒の容易磁化軸を揃える配向組織形成が鍵となる。ところが従来は、サブミクロンレベルの微結晶粒の方位解析は、各々の結晶粒から1枚ずつ制限視野電子回折図形を取得して解析する地道な方法しかなかった。そのため、マクロな物性値である磁化に対応する広範囲の結晶配向度を調査した研究は未だに極めて少ない。それぞれの製法において配向メカニズムを解明し、高配向組織へと制御する技術開発が切望されている。

2. 研究の目的

本研究では、現在の主流である焼結磁石よりも微細なサブミクロンレベルの微結晶粒から構成される①水素処理(HDDR)法、②熱間加工法、および③パルスレーザー蒸着(PLD)法の3つの製法で作製したNd-Fe-B系磁石材料に着目し、各種の最新顕微法を統合した実次元超顕微解析を行って、高い保磁力を保ったままで磁化を向上させる高配向微結晶組織への制御指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

HDDR法、熱間加工法およびPLD法において、それぞれ熱処理温度や原料組成などの製造条件を種々変化させて、比較的高い磁化を有する各種Nd-Fe-B系磁石試料を用意した。これらの試料について電子線後方散乱回折(EBSD)を装備した高分解能SEM(ULTRA55)で観察した後、特定部位を集束イオンビーム(FIB)加工で抜き出して薄膜化し、プリセッション電子回折(PED)やエネルギー分散線X線分光(EDS)分析を装備した高性能TEM/STEM(TECNAI-F20およびJEM-ARM200F)を用いて実次元超顕微解析を行った。

4. 研究成果

(1) HDDR 磁石

HDDR処理における水素化・相分解(HD)過程の①初期と②終了時、および脱水素・再結合(DR)過程の③定圧脱水素終了時と④完全脱水素終了時の4つの試料を準備し、SEM-EBSD法およびTEM-PED法を用いた広範囲の結晶方位解析を中心とした実次元超顕微解析を行った。図1にHDDR過程の各ステージにおける典型的組織の方位マッピング(IPF)像を示す。低圧DR終了の時点でNd₂Fe₁₄B微細粒への再結合がほぼ完了しており、各微細粒のc軸もこの段階でほぼ配向していることがわかった。一方、DR初期ではNdH₂とα-Fe分解相同土や未分解Nd₂Fe₁₄B相との間に明確な方位関係は認められず、DR終了時には未分解相の残存はまったく観察されなかった。以上のように、SEMレベルの広範囲の方位解析においてもNdH₂、α-Fe、Fe₂Bの3つの分解相に特別な方位関係は認められず、これら3つの分解相以外に再結合Nd₂Fe₁₄B粒の方位を決める要因が存在することを強く支持する結果が得られた。

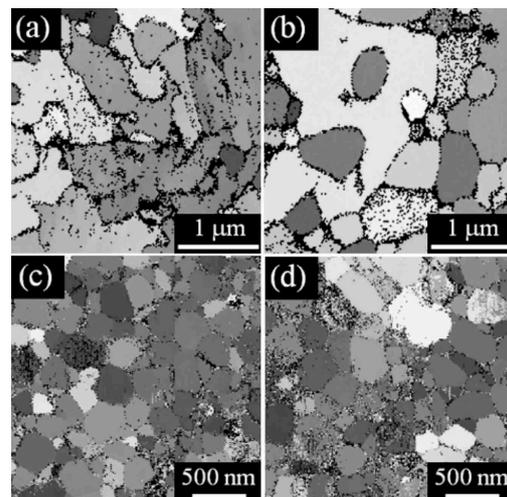


図1 HDDR処理の各ステージにおける典型的組織の方位マッピング(IPF)像: (a)HD初期, (b)HD終了時, (c)低圧DR終了時, (d)完全DR終了時.

次に、DR 処理初期において水素減圧速度を制御して磁化を向上させた試料について実次元超顕微解析を行った。その結果、水素減圧速度を落とした試料の方が再結合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 微細粒の c 軸配向度が高くなることがわかった。DR 初期で処理を中断した試料と比較すると、減圧速度を落とした試料では $\alpha\text{-Fe}$ 分解相の平均粒径が大きくなり、おおよそ [113] 付近に配向することが見出された。この結果は、HD 処理後の分解組織において、 $\alpha\text{-Fe}$ 分解相を大きく粒成長させて $\alpha\text{-Fe}$ 粒の配向度を上げることで再結合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒の c 軸配向度を向上できることを示唆している。ただし、減圧速度を落とすと、 c 軸配向度を向上できて磁化を改善できる一方で、再結合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒の平均粒径がやや大きくなって保磁力が低下してしまうこともわかった。そこで、出発原料の Nd を、Nd と Pr が混合したジジム (Di) で置換した合金を作製し、これに同様の減圧速度を落とした HDDR 処理を施した。その結果、再結合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒中の Nd が Di に置き換わった再結合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒組織が得られ、Pr の高い異方性磁界により保磁力を低下させずに高い磁化を有する HDDR 磁石粉末を作製することが可能となった。

(2) 熱間加工磁石

Nd 組成の異なる 2 種類の Nd-Fe-B 系熱間加工磁石を用意し、これらの結晶配向度を TEM-PED 方位解析により調査した。典型的な解析結果の一例を図 2 に示す。Nd 組成の高い HRE 試料 (14.2 at%Nd) の方が Nd 組成の低い LRE 試料 (13.2 at%Nd) に比べて $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 微細粒の c 軸配向度が高いことが定量的に確かめられた。すなわち、Nd 組成が高くなると、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相粒界に存在する Nd-rich 粒界相の体積分率が増加し、これが潤滑油となって熱間加工時の粒界滑りを促進して c 軸配向度

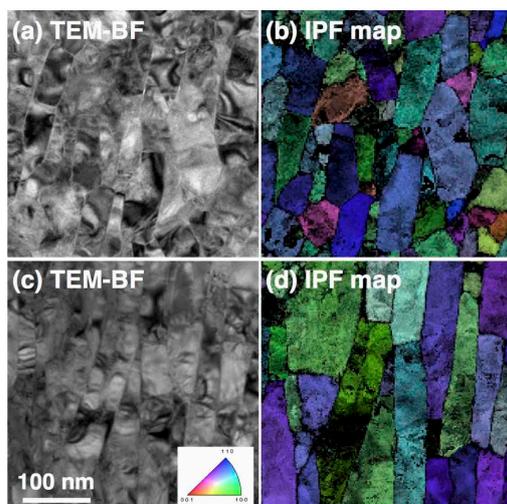


図 2 Nd-Fe-B 系熱間加工磁石の TEM 明視野 (BF) 像と PED 解析による方位マッピング (IPF) 像 : (a, b) LRE (13.2at%Nd), (c, d) HRE (14.2at%Nd).

が向上することが明確となった。ただし、Nd 組成を高くすると、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相粒の一部で異常粒成長が起き易くなり、これが保磁力の低下を招くこともわかった。

熱間加工時の異常粒成長の原因を調査するために、液体急冷 (MQ) フレーク原料について実次元超顕微解析を行った。液体急冷したままの MQ フレーク原料はほぼ完全なアモルファス状態であるため、アルゴン雰囲気中で 750°C で 5 min の熱処理を施した試料を用意し、これらを高分解能 SEM および TEM を用いて観察した。LRE 薄帯ではフリー面側もロール面側も極めて微細な組織を有しており、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 微細粒の周囲を Nd-rich 粒界相が取り囲んだ組織となっていた。一方 HRE 薄帯では、LRE に比べると粗大な組織となっており、周囲を Nd-rich 粒界相で囲まれた $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒に加えて、粗大な Nd 酸化物相が多量に含まれており、これが熱間加工時の異常粒成長を誘起することを見出した。以上の結果より、熱間加工時に粒界滑りを促進する Nd を粒界部に多く含んだ MQ フレーク原料を、雰囲気制御等によってできるだけ酸化させないように熱間加工プロセスに供することで、異常粒成長を抑制しつつ結晶配向度の高い組織を得ることができ、高い保磁力と磁化の両方を改善できるものと期待される。

(3) PLD 磁石

単体ターゲットを用いて PLD 成膜したものにパルス熱処理を施すだけで、比較的高い磁化を有する Nd-Fe-B 系厚膜磁石を作製できる

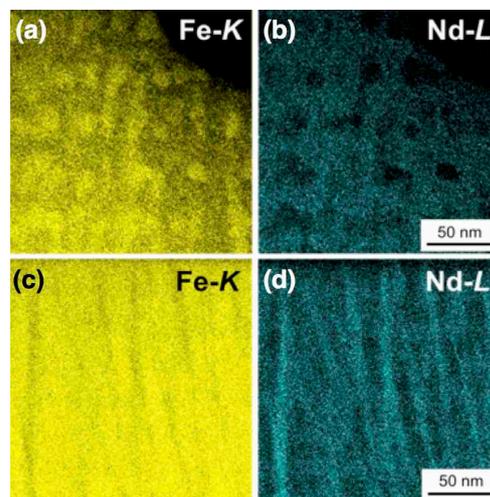


図 3 パルス熱処理を施す前 (a, b) と後 (c, d) の PLD 厚膜磁石におけるナノコンポジット組織の STEM-EDS 元素マップ像 : (a, c) Fe-K, (b, d) Nd-L .

ことを見出した。この厚膜磁石について実次元超顕微解析を行った結果、粒径 15 nm ほどの非常に微細な $\alpha\text{-Fe}$ と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒が等間隔で 3 次元的に配列した理想的なナノコンポジット組織となっていることがわかった。また、

α -Fe 粒は堆積方向にほぼ[111]配向していることも判明した。このような微細で配向した α -Fe 粒の規則正しい配列により、周囲の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒との交換相互作用が有効に働いて、比較的高い磁化と保磁力を発現させたものと考えられる。一方、熱処理前の厚膜では、Ta 基板直上にまず山脈状アモルファス領域が生成する。この山脈上組織の上に直径 20 nm 程の α -Fe 柱状結晶が NdFeB アモルファス相を介して等間隔に配列し、堆積が進むに連れて柱状結晶の方向が堆積方向に配向していくことがわかった。ただし、 α -Fe 柱状結晶は堆積時の段階で既に[111]配向したものが生成していた。膜中には Ta 基板に平行な等間隔の Nd 濃度変調が観察され、この積層周期が熱処理後の α -Fe 微結晶粒の配列周期と一致していた。このことは、積層周期によってナノコンポジット組織のサイズを制御できる可能性を示唆している。ただし、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 微細粒はほぼランダムな方位で生成しているので、添加元素や熱処理条件の改善によって $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒を配向できれば、極めて高性能な厚膜磁石が得られる可能性がある。

<引用文献>

- ① H. Sepehri-Amin, T. Okubo, T. Nishiuchi, S. Hirose, K. Hono, Coercivity enhancement of hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination processed $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ powders by the diffusion of Nd-Cu eutectic alloys, *Scripta Mater.*, Vol. 63, 2010, pp. 1124-1127.
 - ② H. Fukunaga, Y. Sugimoto, M. Nakano, T. Yanai, S. Ohta, M. Itakura, M. Nishida, Coercivity enhancement of Dy-coated Nd-Fe-B flakes by crystallization, *J. Appl. Phys.*, Vol. 109, 2011, 07A701.
 - ③ M. Ishimaru, M. Itakura, M. Nishida, M. Nakano, H. Fukunaga, Microstructure Analysis of High Coercivity PLD-Made Nd-Fe-B Thick-Film Improved by Tb-Coating-Diffusion Treatment, *Mater. Trans.*, Vol. 51, 2010, pp. 1939-1943.
 - ④ 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*, Vol. 236, 2009, pp. 104-108.
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 13 件)
- ① M. Nakano, M. Itakura, T. Yanai, F. Yamashita, H. Fukunaga, Isotropic Nd-Fe-B Thick-Film Magnets for Micro-Rotors Prepared by PLD Method, *Electrical Engineering in Japan*, 査読有, Vol. 187, 2014, pp. 1-6, DOI:10.1002/eej.22513
 - ② M. Itakura, N. Watanabe, M. Nishida, T. Daio, S. Matsumura, Atomic-resolution X-ray Energy-dispersive Spectroscopy Chemical Mapping of Substitutional Dy Atoms in a High-coercivity Neodymium Magnet, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol. 52, No. 5, 2013, pp. 050201-1-3, DOI:10.7567/JJAP.52.050201
 - ③ N. Watanabe, M. Itakura, M. Nishida, Microstructure of high coercivity Nd-Fe-Co-Ga-B hot-deformed magnet improved by the Dy diffusion treatment, *J. Alloys and Comp.*, 査読有, Vol. 557, 2013, pp. 1-4, DOI:10.1016/j.jallcom.2012.12.084
 - ④ K. Morimoto, N. Katayama, H. Akamine, M. Itakura, Coercivity enhancement of anisotropic Dy-free Nd-Fe-B powders by conventional HDDR process, *J. Magn. Magn. Mater.*, 査読有, Vol. 324, 2012, pp. 3723-3726, DOI:10.1016/j.jmmm.2012.06.003
- [学会発表] (計 24 件)
- ① 板倉 賢, 電子顕微鏡による磁石材料の研究, 茨城県中性子利用促進研究会平成 26 年度磁石材料分科会, 2014. 10. 23, エッサム神田ホール(東京都).
 - ② 板倉 賢, 先進電子顕微鏡法で解析した Nd-Fe-B 系磁石の粒界微構造, 粉体粉末冶金協会第 113 回春季大会, 2014. 6. 3, 早稲田大学(東京都).
 - ③ 板倉 賢, 渡邊奈月, 西田 稔, 大尾岳史, 松村晶, 原子分解能 STEM-XEDS 分析を用いた高保磁力 Nd-Fe-B 磁石中の Dy 置換原子の直接観察, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013. 9. 16, 同志社大学(京都府).
 - ④ 板倉 賢, 佐藤 馨, 安田雅昭, 先進 SEM を用いた金属・半導体材料の微細構造解析, 日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会, 2013. 5. 20, ホテル阪急エキスポパーク(大阪府).
 - ⑤ 板倉 賢, 苗村将志, 橋口俊太郎, 西田 稔, 中村 元, 高保磁力 Nd-Fe-B 系磁石における Dy 粒界拡散組織のナノ構造解

析, 日本金属学会第 152 回春期大会,
2013. 3. 28, 東京理科大学(東京都).

- ⑥ H. Akamine, M. Itakura, M. Nishida, N. Katayama, K. Morimoto, Microstructure Changes for HDDR-processed Nd-Fe-B Powders with Different Al and Nd Contents, 22nd Int'l Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and Their Applications, 2012. 9. 4, Nagasaki Brick Hall (Nagasaki).

[図書] (計 1 件)

- ① 板倉 賢 他, 日本金属学会(丸善出版),
次世代永久磁石材料をめざして－磁石材
料の微細構造と保磁力, 2013, 69 (pp.
39-50).

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: 2 0 2 0 3 0 7 8

(2) 研究分担者

西田 稔 (NISHIDA, Minoru)
九州大学・大学院総合理工学研究院・教授
研究者番号: 9 0 1 8 3 5 4 0

光原 昌寿 (MITSUHARA, Masatoshi)
九州大学・大学院総合理工学研究院・助教
研究者番号: 1 0 5 1 4 2 1 8

中野 正基 (NAKANO, Masaki)
長崎大学・工学部・准教授
研究者番号: 2 0 2 7 4 6 2 3