

## 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 5月15日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360342

研究課題名（和文） 超顕微法による NdFeB 磁石材料の最適粒界構造の探索と制御

研究課題名（英文） Search and Control of optimal grain boundary structure in NdFeB magnetic materials by novel electron microscopy technique

研究代表者

板倉 賢（ITAKURA MASARU）

九州大学・総合理工学研究院・准教授

研究者番号：20203078

研究成果の概要（和文）：製法の異なる4種類の Nd-Fe-B 系磁石材料について最新の電子顕微鏡技術を駆使した超顕微法によるマルチスケール構造解析を行い、1. マクロな磁区構造とナノ組織を直結する解析手法、2. Tb 改質焼結磁石における Tb の役割、3. PLD 厚膜磁石の添加元素と保磁力、4. HDDR 磁石粉末の粒界構造と保磁力、5. 水素劣化磁石の微細構造と保磁力、の5つの課題に取り組んだ。特筆すべき成果は、Nd-Fe-B 系磁石材料では  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  結晶粒を覆う極薄アモルファス粒界相が存在し、これが保磁力発現に寄与することを見出したことである。

研究成果の概要（英文）：Multi-scale microstructure analysis of four kinds of Nd-Fe-B magnetic materials were investigated by novel electron microscopy technique, and the following five researches were carried out: 1. Development of nanostructure analysis technique connected directly with macro-scale magnetic structure, 2. Role of Tb element in the Tb-vapor-sorption treated Nd-Fe-B sintered magnet, 3. Additive elements and coercivities in the PLD thick-film magnets, 4. Grain boundary structures and coercivities in the HDDR magnet powders, 5. Changes in microstructure and coercivity in the hydrogenated sintered magnets. One of notable results is to find the existence of ultra-thin grain boundary amorphous (GB) phase surround each  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  grain, and the thin GB phase contributes greatly to the generation of coercivity in Nd-Fe-B magnetic materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：ネオジム磁石、熱間加工磁石、積層膜磁石、HDDR 磁石、電子顕微鏡、集束イオンビーム、EDS 組成分析、保磁力

## 1. 研究開始当初の背景

地球環境問題が脚光を浴びる中、Nd-Fe-B 系永久磁石の需要が急速に拡大している。しかし、Nd-Fe-B 系磁石は高温になると急激に減磁してしまうので、高温減磁を見越して室温で 30kOe 程度にまで高保磁力化しておく必

要がある。ところが、現在の保磁力は理想値の 10%程度しか達成できておらず、希少で高価な Dy や Tb などの重希土類を多量添加して必要な保磁力を確保しているのが現状である。最近レアメタルが急騰して社会問題となっており、重希土類を低減して高保磁力化す

る技術開発が切望されている。一般には、磁化反転区域を出来る限り小さくする結晶粒微細化と、各結晶粒を磁氣的に孤立させる粒界構造の形成が高保磁力化の鍵と考えられているが、実は Nd-Fe-B 系磁石では減磁メカニズムのような基本的な問題さえ十分には理解できていないのが現状である。

このような状況の中で、高性能な微小磁石の需要も高まってきており、①バルク磁石の小型化と②薄膜プロセスによる創製の2方向から開発研究が行われている。前者では小型化(切削加工)に伴う性能劣化、後者では厚膜化(高速成膜)が問題となっているが、それぞれ Tb 改質磁石 (S. Suzuki 他: *Material Integration*, 16, 17-22, 2003) および PLD 厚膜磁石 (M. Nakano 他: *Elec. Eng. Jpn.*, 159, 892-896, 2007) が有望視されている。一方最近、最新の透過電子顕微鏡 (TEM) 解析において、主に回折現象を利用した顕微法と元素分析や電子状態解析が可能な分光法を融合した「超顕微法」を実材料にまで適用できる環境が整い、従来の構造解析では気付かなかった極微構造の存在が明らかになりつつある。例えば、Tb 改質処理を施した焼結磁石においては、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 主相粒の周囲に幅 2 nm 程の極薄粒界相の存在を見出している (N. Watanabe, M. Itakura 他: *Mater. Trans.*, 48, 915-918, 2007)。このような極微粒界構造の存在は製法の異なる別の高保磁力磁石においても指摘され始めており (例えば、W. F. Li 他: *Appl. Phys. Lett.*, 93, 052505, 2008)、Nd-Fe-B 系磁石における保磁力モデルの抜本の見直しを迫る結果が出つつある。

## 2. 研究の目的

本研究では、各種 Nd-Fe-B 系磁石材料に超顕微法を適用することで、従来見逃してきたナノレベルの粒界構造をマクロな磁気特性と関連づけて解析し、高保磁力化に最適な粒界構造について本質的な理解を得るために、主に次に挙げた5つの課題に取り組んだ。

1. マクロな磁区構造とナノ組織を直結する解析手法。
2. Tb 改質焼結磁石における Tb の役割。
3. PLD 厚膜磁石の添加元素と保磁力。
4. HDDR 磁石の粒界構造と保磁力。
5. 水素劣化磁石の微細構造と保磁力。

以上について研究代表者の経験に基づき、添加元素やプロセス条件、更には水素劣化等により保磁力を意図的に変えたモデル試料を種々準備し、超顕微法によるミクロからナノまでの極めて広範なマルチスケール構造解析を行って、各々の磁石材料において保磁力発現に最適な粒界構造を探索すると共に、更なる高性能化に向けた改善策を検討することを目的とした。

## 3. 研究の方法

研究目的に揚げた各種 Nd-Fe-B 系磁石材料の高保磁力化に関する5つの課題について、超顕微解析を中心に以下の研究を行った。

### (1) マクロ磁区構造とナノ組織の解析手法

改質処理により高保磁力化させた Nd-Fe-B 系焼結磁石について、カー効果偏光顕微鏡 (MOKE) 観察を行って優れた保磁力を有する単磁区粒子を選定し、その粒界部を集束イオンビーム (FIB) マイクロサンプリング法で切り出して一連の TEM 解析を行った。

### (2) Tb 改質焼結磁石における Tb の役割

Tb 改質処理前後、ならびに保磁力に及ぼす Tb の効果を明確にするために重希土類元素を不純物レベルで含まない試料を用意し、これらの試料について低加速 SEM 観察、高分解能 TEM (HRTEM) 観察、走査透過電子顕微鏡-エネルギー分散分光 (STEM-EDS) 組成分析などの超顕微解析を行った。

### (3) PLD 厚膜磁石の添加元素と保磁力

Ga あるいは Nb を微量添加して高保磁力化させたパルスレーザー蒸着 (PLD) 厚膜磁石を準備し、低加速 SEM 観察により特徴的な箇所を特定・分類した試料に超顕微解析を行って、添加元素の役割と保磁力をさらに向上させるための改善策を検討した。

### (4) HDDR 磁石の粒界構造と保磁力

Nd 組成と Al 添加量を変化させた Nd-Fe-B 系鑄造合金を用意し、これらに水素との不均化反応を利用した水素化-相分解-脱水素-再結合 (HDDR) 処理を施して種々の HDDR 磁石粉末を作製した。これらの試料に超顕微解析を行って、合金組成による粒界微構造の変化と保磁力の関係について検討した。

### (5) 水素劣化磁石の微細構造と保磁力

CaH<sub>2</sub> 粉末との還元熱処理により 573-973 K の温度で水素を吸収させて保磁力を故意に低下させた Nd-Fe-B 系焼結磁石を準備した。これらの劣化磁石の微細組織を低加速 SEM で観察して劣化組織を特定・分類し、FIB マイクロサンプリング法により抜き出して超顕微解析を行った。保磁力低下の原因を粒界構造変化に着目して調査し、保磁力発現に寄与する粒界微構造についての知見を得た。

## 4. 研究成果

### (1) マクロ磁区構造とナノ組織の解析手法

Tb 改質処理により高保磁力化させた Nd-Fe-B 系焼結磁石について、5 T 着磁後に磁場を取り去った状態での磁区構造をカー効果偏光顕微鏡 (MOKE) により観察した (図 1 (a))。多磁区となって磁化を失った粒子群

と着磁状態を保ったままの単磁区粒の領域が観察できた。この優れた抗磁力を有する単磁区粒の粒界部を狙ってFIBマイクロサンプリング法で切り出し(図1(b),(c)),その特定箇所についてTEM観察を行った(図1(d)~(i))。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相同土およびNd粒界相(NdO相)との粒界に幅2nm程の極薄界面相(wetting-layer phase)の存在が確認され、この相がNd-Cu-Tbを含むアモルファス相であることが明確となった。以上のように、マクロな磁区構造とナノレベルの微細構造を直結させた解析法が確立でき、この手法が高保磁力化に最適な粒界構造を解明する上で極めて有用であることが示された。

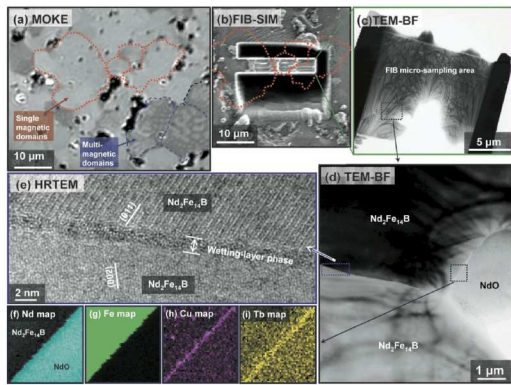


図1 (a) Kerr 効果偏光顕微鏡像, (b) FIB-走査イオン顕微鏡像, (c)サンプリング領域のTEM明視野像, (d) Nd-Fe-B焼結磁石粒界部のTEM明視野像, (e)高分解能TEM像, (f)~(i) STEM-EDS元素マップ像。

## (2) Tb 改質焼結磁石における Tb の役割

重希土類を全く含まない焼結磁石では、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 主相の三重点に CaF<sub>2</sub> 構造の NdO<sub>2</sub> 相, NaCl 構造の NdO 相, および hcp 構造の Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相の生成が観察された。さらに, Nd-Cu を主体とする極薄アモルファス粒界層が主相周囲に形成されていることが確認できた。一方, Tb 改質処理を施すと, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 主相間に存在する薄い粒界相は, 極微量の Tb が浸透していくとともに処理前よりも Nd に富んだ組成となり, その幅が約 3 nm の均一で連続的な形態へと変化することが判明した(図2)。この際, 処理前はうねっていた各 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 主相粒の表面が処理後には平滑になり, 同時に均一幅のアモルファス粒界相で密着性よく覆われた粒界構造へと変化することがわかった。また, このような薄い粒界相は, 従来から存在が指摘されている主相間の粒界部だけではなく, Nd 酸化物相と相との界面部分にも存在していることが本実験で初めて見出された。以上の結果から, Tb 改質処理は極めて微量の重希土類元素を粒界のごく近傍のみに効果的に拡散させ, これが主相粒の表面に存在する逆磁区発生サイ

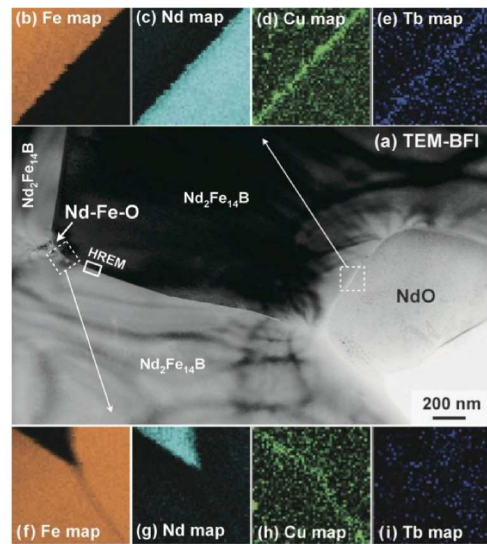


図2 Tb 改質処理を施した Nd-Fe-B 系焼結磁石の (a) TEM 明視野像, (b)~(i) STEM-EDS 元素マップ像。

トを低減すると同時に, 主相同士の磁気的分断を促進して高保磁力化できる優れた手法であることが明らかとなった。

## (3) PLD 厚膜磁石の添加元素と保磁力

Nb 添加 PLD 厚膜試料では, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 結晶粒が平均粒径 40 nm 程度にまで大幅に微細化され, 粒度分布も狭く均一粒になることがわかった。Nb は主相結晶粒の粒界部に偏在しており, これが Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 粒の粗大化を抑制して保磁力を向上させたものと推察できる。Ga 添加の場合には, 各々の Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 結晶粒の周囲に幅 3 nm 程の薄い Nd-Ga 粒界層が形成されていることを見出した(図3)。この薄い Nd-Ga 粒界層が主相粒周囲を滑らかに覆うこ

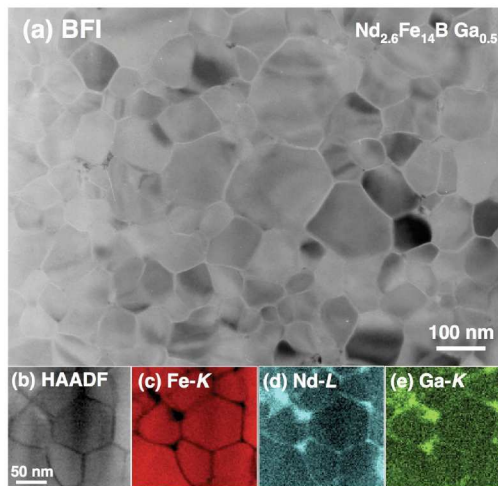


図3 Ga を添加した Nd-Fe-B 系 PLD 厚膜磁石の (a) TEM 明視野像, (b) STEM-HAADF 像, (c)~(e) EDS 元素マップ像。



とで、粒界パッシベーションが改善されて高保磁力化することを明らかにした。

#### (4) HDDR 磁石の粒界構造と保磁力

低加速電圧で SEM 組成像 (図 4) を取得した結果、12.8 at%Nd 組成試料 (図 4 (a)) では粒径 300 nm 程の微細な  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  主相粒周囲に幅数 nm 程の極薄粒界相が存在していることが確かめられた。また、粒界三重点には比較的多くの Nd-rich 相が存在し、わずかに粒状 Nd 酸化物相の生成も認められた。この試料では極薄粒界相の存在が不鮮明な箇所も多く認められたので、より均一な粒界相の形成を意図して Al 添加を試みた。Al を 1.5 at% 添加すると (図 4 (b)), 粒界三重点の Nd-rich 相が大幅に減少するものの、主相粒周囲の極薄粒界相が極めて均一な幅となり、これに伴って保磁力が向上することが判明した。この結果は、HDDR 磁石においても主相粒周囲の極薄粒界相が保磁力発現に大きく寄与することを明示している。次に、1.5 at% Al 添加に加えて Nd 組成を 13.5 at% まで増加させた結果 (図 4 (c)), 3 つの試料の中で最も高い保磁力を示した。この試料では、粒界三重点の Nd-rich 相がサイズも量も大幅に増加する一方、極薄粒界相の幅は再び不均一となった。それにも拘らず保磁力が向上したのは、Nd 濃度の高い非磁性元素に富んだ粒界部が形成されたためと推察できる。すなわち、HDDR 磁石における高保磁力化は、微細な主相粒同士の磁気的分断を高めることが極めて有効なことが示された。

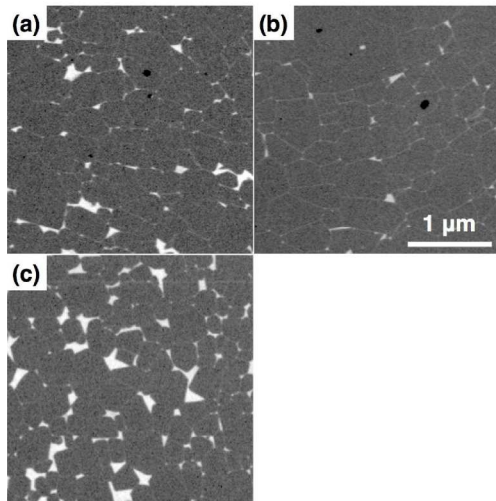


図 4 Nd-Fe-B 系 HDDR 磁石粉末の低加速 SEM-EsB 組成像: (a) 12.8at%Nd, (b) 12.7at%Nd+1.5at%Al, (c) 13.5 at%Nd+1.5at%Al.

#### (5) 水素劣化磁石の微細構造と保磁力

Nd-Fe-B 系焼結磁石を  $\text{CaH}_2$  粉末の還元熱処

理により 573 K で水素化させた試料では、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  主相周囲に存在していた Nd-Cu を主体とする極薄粒界相に亀裂が入り、主相表面から一部剥離することで保磁力が悪化することがわかった。同様の方法により 973 K で水素化させた試料では、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  主相粒界に長球状の  $\text{NdH}_2$  相が生成し、これに伴って主相周囲に存在する粒界相が Cu を主体するものに変化することが判明した。これらの結果は、保磁力の発現には主相粒表面を滑らかに覆う粒界パッシベーションが重要であるが、Cu 主体の粒界相で覆っただけでは不十分であり、磁化反転を効果的に抑制するには Nd に富んだ粒界相で覆う必要があることを示唆しており、学術的にも工業的にも極めて興味深い結果である。

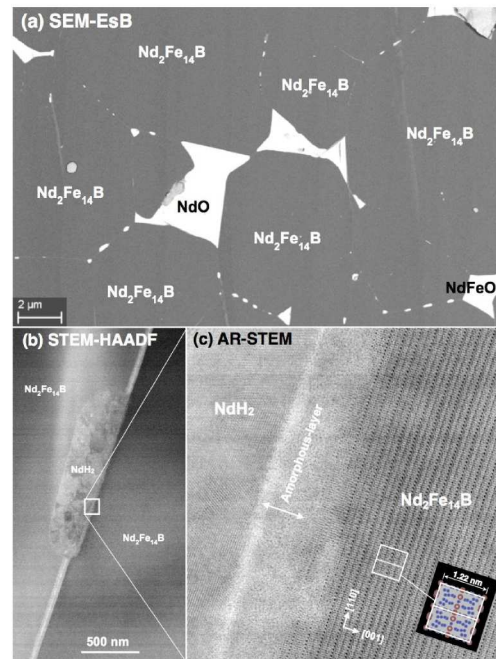


図 5 973 K での水素化により保磁力を失った Nd-Fe-B 系焼結磁石の超顕微解析結果: (a) 低加速 SEM-EsB 組成像, (b) 主相粒界近傍の STEM-HAADF 像, (c) 主相粒表面の原子分解能 STEM 像.

#### (6) 総括

以上のように、いずれの課題においても概ね当初の目的を達成することができた。特に、焼結法、PLD 法、HDDR 処理法の 3 つの製法の異なる磁石において、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  主相粒のサイズが桁違いに異なるにも関わらず、主相粒を覆う極薄粒界相の存在が保磁力発現に重要であることを明確にできた点は学術的にも工業的にも価値ある成果である。しかしながら、保磁力発現に最適な極薄粒界相の厚みや組成

の詳細についてはまだまだ不明瞭な点も残っており、各々の製法におけるプロセス条件の最適化が今後の課題である。

#### 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 8 件)

- ① 板倉賢, 桑野範之, 組織制御に向けた高性能 Nd-Fe-B 系磁石材料のナノ構造解析, 日本金属学会誌, 査読有, Vol. 76, 2012, pp. 17 - 26.
- ② M. Ishimaru, M. Itakura, M. Nishida, M. Nakano, H. Fukunaga, Microstructure of Microstructure Analysis of High Coercivity PLD-Made Nd-Fe-B Thick-Film Improved by Tb-Coating-Diffusion Treatment, Materials Transactions, 査読有, Vol. 51, 2010, pp. 1939 - 1943.
- ③ 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, Journal of Microscopy, 査読有, Vol. 236, 2009, pp. 104 - 108.

[学会発表] (計 20 件)

- ① 板倉賢, 先進電子顕微鏡を用いた高性能 Nd-Fe-B 系磁石材料のナノ構造解析, (基調講演) 日本金属学会春期(第 148 回)大会, 2012 年 3 月 29 日, 横浜国立大学.
- ② Y. Tomokiyo, N. Watanabe, M. Itakura, M. Nishida, T. Daio, Microstructure of Dy added Nd-Fe-B hot worked magnets, Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC2012), Feb. 10, 2012, Perth, Australia
- ③ 太田周作, 板倉賢, 西田稔, 中野正基, 福永博俊, 積層型 Nd-Fe-B 系ナノコンポジット PLD 厚膜磁石の微細構造, 日本金属学会秋期(第 147 回)大会, 2010 年 9 月 25 日, 北海道大学.

[その他]

ホームページ等

九州大学総合理工学研究院融合創造理工学部門結晶物性工学研究室

<http://www.asem.kyushu-u.ac.jp/of/of01/>

[受賞] (計 6 件)

- ① 日本金属学会第 62 回金属組織写真優秀賞, 第 3 (TEM) 部門, “収差補正 STEM-EDS 原子カラムマッピングによる強磁性 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 微細粒表面の Dy 置換サイトの直接観察”, 渡邊奈月, 大尾岳史, 板倉賢, 西田稔.

- ② 日本金属学会第 15 回優秀ポスター賞, “積層型 Nd-Fe-B 系ナノコンポジット PLD 厚膜磁石の微細構造”, 太田周作, 板倉賢, 西田稔, 中野正基, 福永博俊.

#### 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

##### (2) 研究分担者

桑野 範之 (KUWANO NORIYUKI)

九州大学・産学連携センター・教授

研究者番号: 50038022

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: 90183540

中野 正基 (NAKANO MASAKI)

長崎大学・工学部・准教授

研究者番号: 20274623

##### (3) 連携研究者

小林 久理眞 (KOBAYASHI KURIMA)

静岡理工科大学・理工学部・教授

研究者番号: 40288402

杉本 諭 (SUGIMOTO SATOSHI)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号: 10171175