

Ga 添加 Nd-Fe-B 系焼結磁石中の Ga 置換サイトと置換量を決定する試み Determination of Ga Substitution Site and Substitution Amount in Ga-added Nd-Fe-B Based Sintered Magnet

藤川 佳則^a, 大隅 寛幸^b, 鈴木 健一^a, 神谷 圭祐^a, 劉 麗華^a
Yoshinori Fujikawa^a, Ohsumi Hiroyuki^b, Kenichi Suzuki^a, Keisuke Kamiya^a, Lihua Liu^a

^aTDK 株式会社, ^b(国)理化学研究所
^aTDK Corporation, ^bRIKEN

Nd-Fe-B 系焼結磁石における添加元素の置換サイトを把握することを目的とし、X 線集光ビームを用いた単結晶回折測定を、実製品からミクロンサイズに切り出した単結晶領域を含む試料を用いて行った。異常分散項に着目した回折強度スペクトルを解析することにより、従来法に比べ高感度な置換サイトの議論が可能になることを示唆する結果が得られ、禁制反射強度の指数依存性から、Ga 元素の一部は $16k_2$ サイトを置換している可能性が高いことが分かった。

キーワード： 永久磁石、Nd-Fe-B、置換サイト、X 線回折、異常分散

背景と研究目的：

ネオジム磁石はモーターの小型・軽量化、高効率化・省エネルギー化に欠かせない材料として重要な役割を担っている[1]。一方で、ネオジム磁石は熱に弱く、約 80°C を超えると磁気特性が低下するため、重希土類であるジスプロシウム (Dy)、テルビウム (Tb) を添加して保磁力を高める必要がある。

現在、電気自動車用モーター向け磁石需要が急拡大しており、供給が逼迫している重希土類元素を使用しない高性能 Nd-Fe-B 系焼結磁石の開発が緊要な課題となっている。当社において開発された Ga 添加 Nd-Fe-B 系焼結磁石[2]は、粒界に生成させた $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Ga}$ 相が主相粒子間の磁氣的結合を弱めることで保磁力の上昇を実現した重希土類フリー磁石であるが、電動車駆動モーターに使用される重希土類粒界拡散磁石までも含めた大幅な代替にはさらなる高性能化が必要である。Ga 添加は、上述した主相粒子間の磁氣的結合の分断だけでなく、主相粒子における磁化反転核発生磁界の増減によっても保磁力に影響を与え得るが、その詳細は解明できていない。

これまでに、電子顕微鏡等による微視的解析により主相粒子内に Ga が 0.5 atom% 以下含まれていることが分かっているが、Ga は $16k_1$, $16k_2$, $8j_1$, $8j_2$, $4e$, $4c$ の各サイトを占有している Fe の一部を置換するものと考えられているものの、どの結晶学的サイトをどのような割合で置換しているのか等を明らかにできていない。そこで放射光実験を行い Ga の存在箇所の特定を試みた。

実験：

本実験試料の特筆すべき点として、実際に磁気特性が出ているネオジム磁石製品から集束イオンビーム法 (FIB) により粒径数ミクロンの主相単結晶をリフトアウトし試料としたことが挙げられる。FIB によって直径 $2\ \mu\text{m}$ の円柱状に加工した試料を作製した(図1)。これを検体とした多波長異常分散法 (Ga K 吸収端近傍) による Ga 置換サイト決定を試みた。X 線集光ビームを用いた回折測定は、SPring-8 のビームライン BL40XU で行った。照射した X 線のビーム径は $2.4\ \mu\text{m}$ (水平) $\times 1.4\ \mu\text{m}$ (鉛直) であり、エネルギーは Ga K 吸収端を含む $10.27\sim 10.53\ \text{keV}$ の範囲で変化させた。円柱状試料の回転軸 (鉛直) と集光ビーム位置を一致させ、試料を回転させながら回折 X 線を DECTRIS 社製 EIGER X 1M 検出器を用いて各エネルギーで測定した。

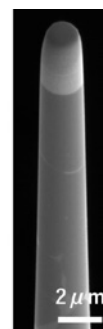


図1 FIBにてピックアップした単結晶領域を含む円柱状試料例

結果および考察：

Nd₂Fe₁₄B 結晶は空間群 $P4_2/mnm$ を有し、反射指数が $0kl:k+l=odd$ と $h00:h=odd$ の場合に禁制反射となる。しかし、Ga を添加した場合、特定の $0kl$ 禁制反射の Ga-K 吸収端近傍強度スペクトルに共鳴散乱ピークが観測されることが本測定で明らかとなった。これら共鳴散乱ピークが出現するエネルギー値は複数 (10.31 keV, 10.37 keV, 10.39 keV, 10.41 keV) あることが見出されたが、それらは占有サイト (電子状態) の違いを反映していると考えられた。図 2 に $00\bar{7}$ 禁制反射位置に観測された共鳴散乱ピークの観測例を、図 3 には $\bar{5}04$ 禁制反射位置に観測された共鳴散乱ピークの観測例を示す。これらの反射位置では 10.41 keV に明瞭なピークが観測されており、禁制反射位置に観測した共鳴散乱ピークの中では $00\bar{7}$ 位置が最も構造振幅が大きく、続いて $\bar{5}04$ 位置の順となった。

観測結果から Ga の置換サイトを決定するべく、構造モデルを検討した。 $0kl:k+l=odd$ の禁制条件は破るものの $h00:h=odd$ の禁制条件は破らない構造モデルとしては、 $16k$ サイトは15種、 $8j$ サイトは3種、 $4e$ サイトと $4c$ サイトは各1種に絞られることが予見された。また、各結晶学的サイトの構造振幅を検討したところ、図 4 に示した禁制反射強度の l 依存性があることが分かった。これらを踏まえると、図 2 に示した $00\bar{7}$ 禁制反射が大きな構造振幅を持っていることから、Ga は $16k_2$, $8j_2$, $4e$ のいずれかの結晶学的サイトに入っていることが考えられた。さらに、図 3 に示した $\bar{5}04$ 禁制反射が2番目に大きな構造振幅を持つことに着目すると、 $16k_2$ サイトだけが実験結果を説明できる結果となった。これらのことから、10.41 keV に観測された共鳴散乱ピークは、 $16k_2$ サイトを置換している Ga 由来である可能性が高いことが分かった。

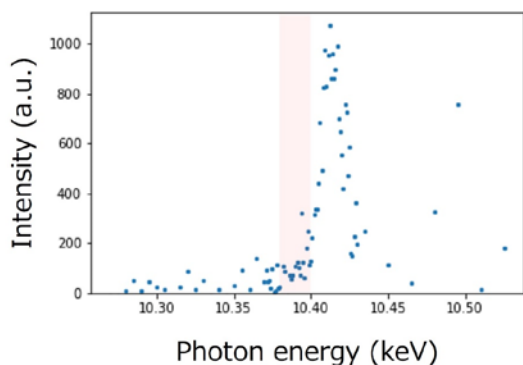


図2 $00\bar{7}$ 禁制反射のGa-K吸収端近傍共鳴散乱強度スペクトル

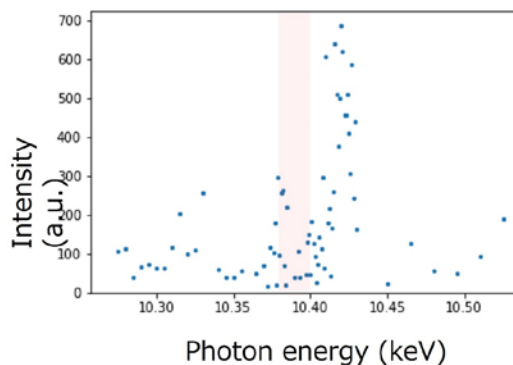


図3 $\bar{5}04$ 禁制反射のGa-K吸収端近傍共鳴散乱強度スペクトル

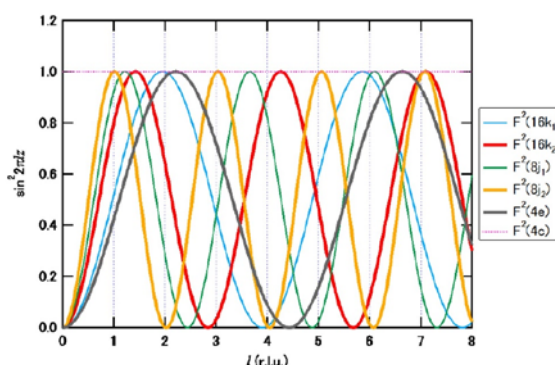


図4 禁制反射強度の l 依存性

今後の課題：

異常分散項に着目した単結晶回折強度スペクトルを解析することにより、従来法に比べ高感度な置換サイトの議論が可能になることを示唆する結果が得られた。禁制反射強度の指数依存性から Ga の置換サイトを議論し、10.41 keV に観測されている共鳴散乱ピークは、 $16k_2$ サイトを置換している Ga 由来である可能性が高いことを示した。一方、10.41 keV 以外の禁制反射位置にも共

鳴散乱ピークが観測されており、同様の解析を進めることにより他の置換サイトと共鳴エネルギーの対応付けを行う。また、置換量の定量的な導出に向け、適切な吸収補正等によるスペクトル形状の改善に向けた検討を行う予定である。

参考文献：

- [1] M. Sagawa, et al., *J. Appl. Phys.* **55**, 2083 (1984).
- [2] Y. Enokido, et al., *MATERIALS TRANSACTIONS* **57(11)**, 1960-1965 (2016).