2024B1924 BL02B2

放射光高温その場 X 線回折法による C 添加 Nd-Fe-B 焼結磁石の熱処理中の副相生成・消滅の観測と磁気特性を向上する熱処理条件の探索法

Observation of Secondary Phase Formation and Decomposition during Heat Treatment of C contained Nd-Fe-B Sintered Magnets by Synchrotron High Temperature *In-situ* X-ray Diffraction and Search for Heat Treatment Conditions to Improve Magnetic Properties

石上 啓介 [a], 吉成 彰裕 [b], 飯田 祐己 [b], 大久保 忠勝 [c], 岡本 聡 [a]
Keisuke Ishigami [a], Akihiro Yoshinari [a], Hiroki Iida [a], Tadakatsu Ohkubo [a], Satoshi Okamoto [a]

[a] 東北大学, [b] 信越化学工業(株), [c] (独)物質・材料研究機構
[a] Tohoku University, [b] Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., [c] National Institute for Materials Science

Nd-Fe-B 焼結磁石の磁気特性向上は、Dy や Tb などの希少重希土類元素添加や微細組織制御で実現されてきたが、希少元素供給の課題から非希土類元素を利用した技術開発が重要である。炭素は Nd-Fe-B 焼結磁石の製造過程で潤滑剤として添加される元素である一方、保磁力低下の要因となることが知られており、保磁力低下起源の解明が産業利用上重要である。しかしながら、微量炭素による副相生成や微細組織への影響は、実験室 X 線回折実験では検出感度が低く、電子顕微鏡観察では観察可能な試料数や条件が限られているため、十分な理解に至っていない。本研究では C 添加 Nd-Fe-B 焼結磁石の熱処理過程を模した放射光高温その場 X 線回折実験を実施し、熱処理過程中の炭素化合物とその他微量副相に対する保磁力と最大エネルギー積の相関を解析し、重希土類フリー磁石の高性能化に向けた放射光高温その場 X 線回折実験の応用の可能性を検討した。

キーワード： Nd-Fe-B 永久磁石、その場 X 線回折、磁気特性、熱力学的平衡状態図

背景と研究目的：

省エネルギー社会の実現に必要不可欠な Nd-Fe-B 焼結磁石の磁気特性向上因子の特定と特性発現機構の理解は、産業的・社会的に重要な意義を持つ。Nd-Fe-B 焼結磁石の磁気特性は、適当な元素の微量添加と焼結後熱処理により制御されるが、その設計指針は経験則によることが多い。これまで、Nd-Fe-B 焼結磁石の磁気特性向上は $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶相の結晶磁気異方性を制御する Dy や Tb などの希少重希土類(HRE)の添加[1, 2]、微細組織内の $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶粒間の磁気的相互作用を制御する配向度制御[3]や粒界相制御[4]などで実現されてきた。さらに近年では、HRE の使用量を抑えた磁石の開発により HRE の供給不足問題は緩和されつつある。これを背景として、Cu や Al などの非希土類元素の微量添加による保磁力向上機構が再び注目を集めている。炭素は Nd-Fe-B 焼結磁石の製造工程では $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶粒の配向度を向上させるための潤滑剤として使用されているが、数百 ppm の炭素不純物でも保磁力を著しく低下させる[5–7]。微細組織観察の結果、炭素は Nd リッチな二粒子粒界相に偏析するのではなく、粒界三重点でα-Nd 相と反応して Nd 炭化物を形成することが明らかとなった[8]。しかしながら、実験室 X 線回折実験では検出感度が低く、電子顕微鏡観察では観察可能な試料数や条件が限られいてるため、これらの研究手法では熱処理条件と副相の生成・分解の関係を網羅的に調査することは困難である。また、Nd-Fe-B 焼結磁石には、Nd 炭化物だけでなく様々な粒界相が存在し、これらと保磁力の相関はまだ十分に解明されていない。さらに、熱処理条件と副相の生成・分解との熱力学的関係も未解明である。これらのことは、高性能 Nd-Fe-B 焼結磁石の開発にとって非常に重要である。

そこで本研究では、微量元素を駆使した HRE フリーNd-Fe-B 焼結磁石のさらなる高特性化を目標に、C 添加 Nd-Fe-B 焼結磁石の熱処理を模した条件で放射光高温その場 X 線回折(HT *in-situ* XRD)実験を行い、熱処理中の様々な副相の生成・分解を網羅的に観測し、副相の生成・分解と磁気特性の相関を解析することで、Nd-Fe-B 焼結磁石の高性能化に向けた放射光 HT *in-situ* XRD 実験の応用の可能性を検討した。

実験：

炭素添加量が 0.53 at.% (Sample-1)および 0.37 at.% (Sample-2) の C 添加 Nd-Fe-B 異方性焼結磁石を試料とした。焼結後最適熱処理の影響を除去し、試料の相構成を焼結まま状態に近づけるために、焼結温度 950℃で 20 分間再度熱処理した後、石英管内で水冷した。これらの相構成リセット磁石を放射光 HT *in-situ* XRD 実験および磁化測定に使用した。

Nd-Fe-B 磁石の配向方向が角柱の長手方向と直交するように約 0.19 × 0.19 × 5 mm^3 の角柱状に成型し[9]、この角柱の両端に Ta キャップを配置し、~10^{-3} Pa の Ar ガス減圧真空下で石英ガラスキャピラリーに封入した[10]。回折計には SPring-8 BL02B2 の大型デバイシェラーカメラ[11]を用い、X 線エネルギーを 25 keV、平行光サイズを縦約 0.5 mm 横約 3.0 mm とした[10]。波長校正を CeO_2 標準粉末(a=5.4111(1) Å)で行い、波長は Sample-1 のとき約 0.49639(2) Å、Sample-2 のとき約 0.49609(8) Å であった。実験中はスピナーで試料を回転させた[9]。試料加熱には電気炉(Anton Paar 社製 HKT1200)を用い、試料温度 T を 240 ℃から熱処理温度 T_{ht} まで変化させた後、240 ℃まで冷却した。冷却速度は約−5 ℃/分であった。冷却中に 20 ℃毎の温度ステップで XRD パターンを取得した。この温度シーケンスを T_{ht} が 740 ℃に達するまで、T_{ht} を 20 ℃毎のステップで繰り返した(図 1(a))。これは XRD パターンを図 1(b)の三角形領域内の熱処理条件で取得したことに相当する。X 線照射時間を各温度ステップで 60 秒とした。

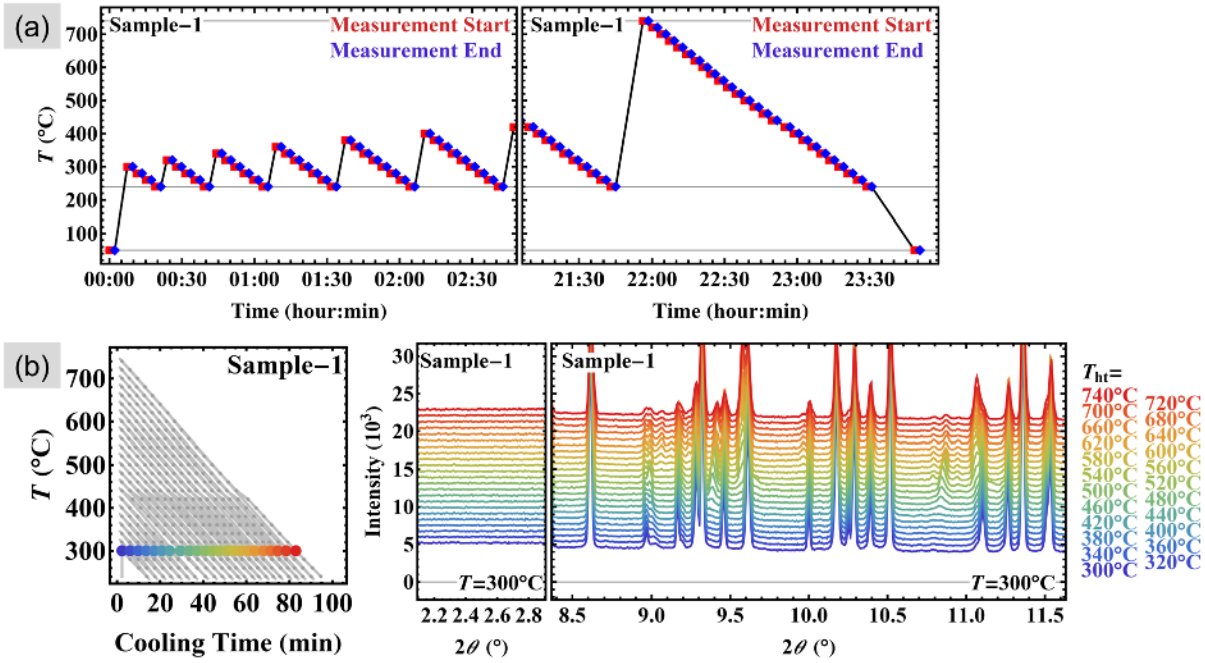

図 1: (a)Sample-1 の温度履歴。(b)温度履歴から再構成した熱処理条件の三角形。ここでマーカーは熱処理条件と XRD パターンに対応する。虹色マーカーの条件で測定した XRD パターンの抽出例。

磁気特性は振動試料型磁力計(Lake Shore Cryotronics 社製 8607 VSM)を用いて測定した。磁気特性は常温で測定したが、測定に先立ち、HT *in-situ* XRD 測定の温度シーケンスと Ar 雰囲気を再現した。試料加熱には赤外線加熱炉(ULVAC-RIKO 社製 MILA-3000-P-N)を用いた。磁化測定試料の形状は、反磁界の影響を最小にするために、約 0.5 × 0.5 × 3 mm^3 の角柱状とし、配向方向は角柱の長手方向に平行とした[12–15]。酸化防止のため、マグネトロンスパッタリングにより試料表面を 15 nm の Ta 膜で被覆した。

結果および考察：

図 2(a), 2(b)は、C 添加 Nd-Fe-B 焼結磁石の 300℃における XRD 強度マップの熱処理温度依存性を回折角 2θ と熱処理温度の関数として示している。図 2(c)は、微細構造観察、熱力学的相図計算(CALPHAD)、過去の X 線回折研究で報告された副相の X 線回折ピーク位置を示す。これらの副相のうち hcp-Nd_2O_3[16, 17, 10]、fcc-NdO_2[17]、fcc-Nd[16, 10, 18]、$NdFe_4B_4$[18, 19]、$Nd_5Fe_{18}B_{18}$[16,

10]、Nd_2C_3[20]、NdC_2[20]、Fe_3C[20]、Fe_3B[20]、Nd-rich-carbide[20, 8]、Nd-rich-bcc[20]、 NdCu[21]、$Nd_6Fe_{13}Cu$[22, 23]は観測されなかった。これに対して fcc-NdO_x[16, 17, 10]、dhcp-Nd[16, 17, 10, 19]が生成し、熱処理中に分解した。また、回折ピークのうち既報の副相で同定できなかったものを水色でハッチングした。相同定には、類似組成の試料の XRD 実験 [20, 16, 17, 10]、CALPHAD[19]、組織観察[21, 8, 22, 23, 18]、データベース[24, 25]にある Nd, Fe, B, Ga, Cu, O 一元系および二元系化合物を用いた。副相同定の基準は、計算と実験の回折ピーク位置が格子定数の差 1%以内で一致することとした。これは、同定に用いた基準温度である 300℃の結晶学データがデータベースに少ないためである。

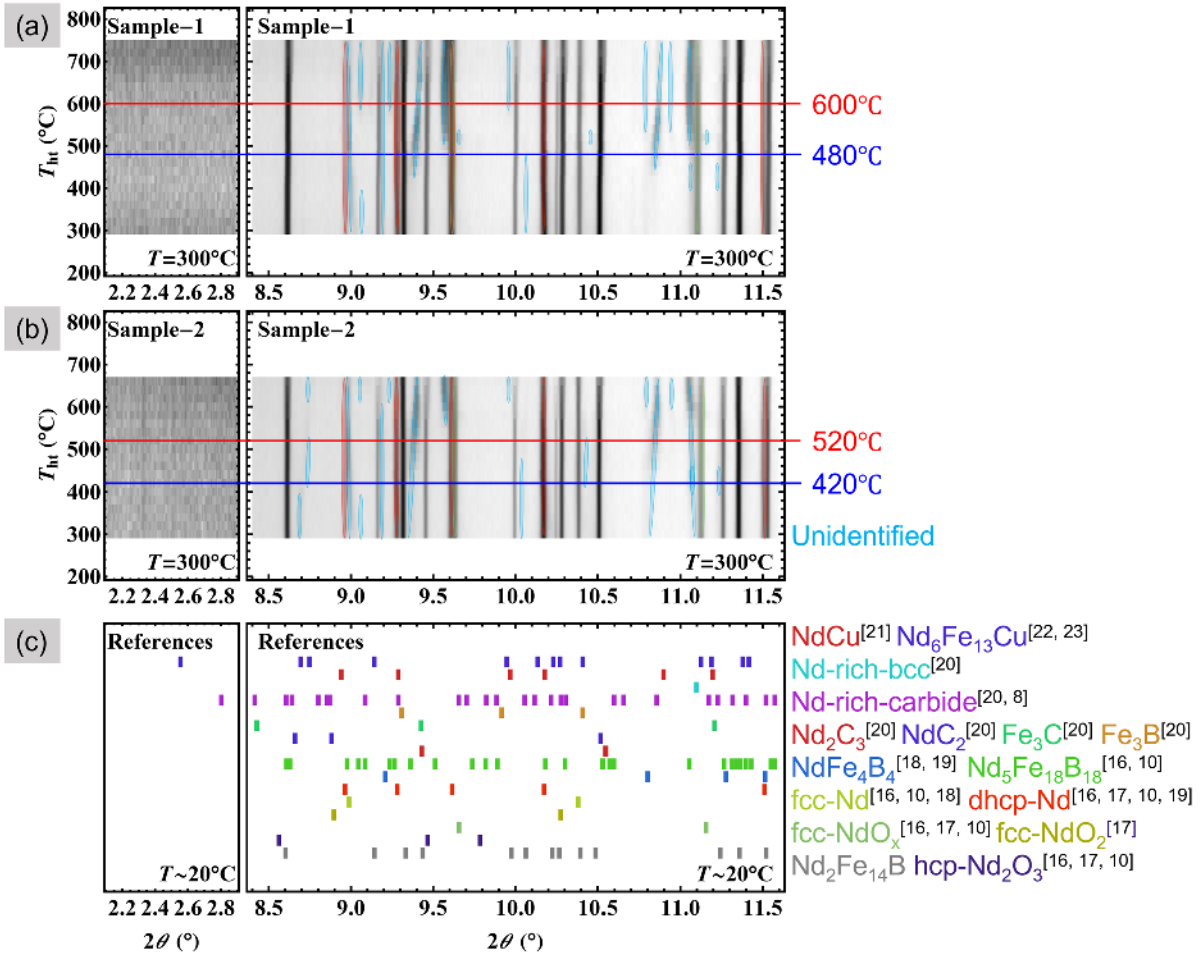

図 2: C 添加 Nd-Fe-B 異方性焼結磁石の 300 ℃における回折角と熱処理温度に対する XRD 強度マップ。(a)C 0.53 at.% (Sample-1)、(b)C 0.37 at.% (Sample-2)。(c)組織観察、CALPHAD、先行研究で報告された副相の回折ピーク位置。図(a)-(b)の赤線と青線はそれぞれ保磁力が極大と極小になる温度を示す。

図 3(a)は、外部磁場 $\mu_0 H_{ex}$ に対する磁化 $\mu_0 M$ の熱処理温度依存性、図 3(b)は熱処理温度に対する保磁力 $\mu_0 H_c$、最大エネルギー積$(\mu_0{}^2 MH)_{max}$ である。Sample-1 および Sample-2 の場合、保磁力および最大エネルギー積は、熱処理温度の上昇に伴い、まず最小値に達し、次に最大値まで上昇し、再び減少した。具体的には、保磁力が 0.61 T と 0.66 T の最小値を示した温度はそれぞれ 480 ℃と 420 ℃であり、0.96 T と 1.03 T の最大値を示した温度はそれぞれ 600 ℃と 520 ℃であった。Sample-1(C 添加量の多い試料)の最大保磁力は、Sample-2(C 添加量の少ない試料)よりも低かった。C 添加 Nd-Fe-B 焼結磁石において、最適熱処理された磁石の保磁力と最大エネルギー積が C 添加量の増加とともに低下する挙動は、以前にも報告されている[8]。C 添加量の多い試料では、保磁力と最大エネルギー積が狭い温度範囲で急激に変化した。一方、C 添加量の少ない試料では広い温度範囲で徐々に変化した。

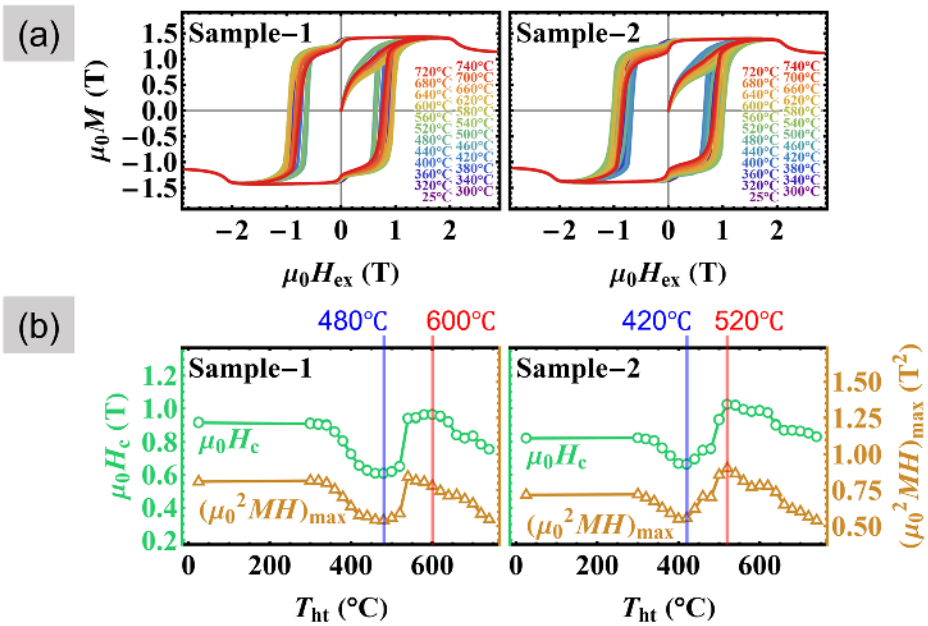

図 3: (a) C 添加 Nd-Fe-B 異方性焼結磁石の磁化曲線の熱処理温度依存性。(b) 保磁力と最大エネルギー積の熱処理温度依存性。ここで赤線と青線はそれぞれ保磁力が極大と極小になる温度を示す。

図 2 で観察されたいくつかの未同定相の生成・分解は、保磁力および最大エネルギー積と正または負の相関を示した。例えば、Sample-1 の 520 ℃ から 540 ℃の間の保磁力の急激な増加とその後の緩やかな減少は、500 ℃から 520 ℃の間の 9.67°、10.47°、11.17°および 9.40°、10.86°の回折ピークの出現・消失と相関した。Sample-2 の 420 ℃から 520 ℃の間の保磁力の緩やかな増加は、同じ温度範囲における 8.74°と 10.42°の回折ピークの出現・消失と相関した。

図 4(a)-4(b)は、それぞれ Sample-1 と Sample-2 の回折ピークの相対強度マップの一例であり、回折ピークが現れたり消えたりする熱処理条件を可視化したものである。今回は多くの未同定回折ピークが残ったが、このマップは高保磁力化のための最適熱処理条件の探索に有用である。例えば、Sample-1 の保磁力を向上させる熱処理パターンは、正の相関を持つ 300 ℃の 10.86°付近の未同定回折ピークの出現と、負の相関を持つ 300 ℃で 9.06°付近の未同定回折ピークの消失を満たす条件、つまり 540 ± 20 ℃まで加熱した後、−5 ℃/分の速度で冷却する熱処理パターンである。同様に、Sample-2 は 540 ± 40 ℃まで加熱した後、−5 ℃/分の速度で冷却することで保磁力が向上する。ここで、Sample-1 で許容される熱処理温度帯が Sample-2 の熱処理温度帯に比べて狭かったことから、Sample-2 のほうが熱処理温度のずれに頑強ということが言える。このように、放射光 HT *in-situ* XRD は、高性能永久磁石の保磁力を向上させる熱処理条件を見出すのに有用である。また今回の方法は、ある冷却開始温度の連続冷却変態(CCT)図における-5 ℃/分の冷却曲線に沿った相変態(結晶化と融解)の冷却温度依存性を測定したことに相当する。したがって、本手法を適用して、一定の冷却開始温度に対する相変態の冷却速度依存性を測定すれば、与えられた冷却開始温度のすべての相の CCT 図を実験的に得ることができる [26– 28]。さらに、実験的な相変態挙動と CALPHAD 法による相変態挙動をデータ同化で結びつけることで、熱力学パラメータの推定と高精度化に寄与できると考えられる。

結論：

Nd-Fe-B 焼結磁石の高性能化に向けた放射光 HT *in-situ* XRD 実験の応用の可能性を検討するために、C 添加 Nd-Fe-B 系焼結磁石の放射光 HT *in-situ* XRD 実験を行い、磁気特性と副相の相関を調査した。放射光 HT *in-situ* XRD により、熱処理条件を網羅的に変化させることが可能になり、さらに熱処理中の微量副相の生成・分解も観測できた。その結果、これまで報告されていなかった多くの副相が熱処理過程で発見され、その一部は保磁力と正負の相関を示した。本研究により、高性能永久磁石の開発における放射光 HT *in-situ* XRD 法の有用性が示された。

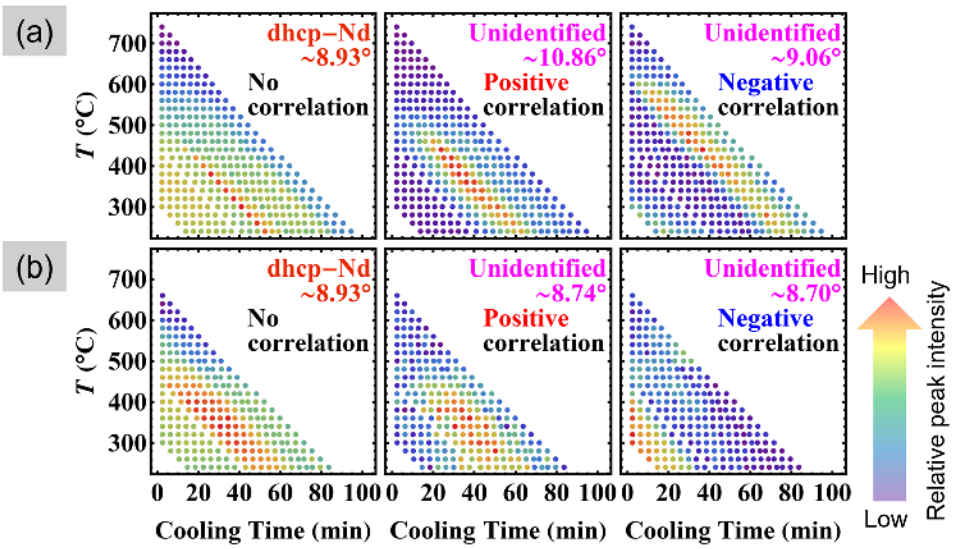

図 4：保磁力と相関がない副相 (dhcp-Nd)、正の相関がある未同定相、負の相関がある未同定相の相対ピーク強度マップ。(a) Sample-1、正相関は 300 ℃で回折角 10.86°付近の相、負相関は 300 ℃で回折角 9.06°付近の相。(b) Sample-2、正相関は 300 ℃で回折角 8.74°付近の相、負相関は 300 ℃で回折角 9.70°付近の相。

謝辞：

本研究は、文部科学省におけるデータ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業 JPMXP1122715503、および、NIMS 磁石マテリアルズオープンプラットフォーム事業の助成を受けたものです。

参考文献：

[1] Satoshi Hirosawa *et al.*, *Journal of Applied Physics* **59**, 873-879 (1986).
[2] M. Sagawa *et al.*, *Journal of Applied Physics* **61**, 3559-3561 (1987).
[3] Yutaka Matsuura *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **336**, 88-92 (2013).
[4] T.-H. Kim *et al.*, *Acta Materialia* **172**, 139-149 (2019).
[5] T. Minowa *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **97(1–3)**, 107-111 (1991).
[6] M. Daniil *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **267(3)**, 316-324 (2003).
[7] W.F. Li *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321(8)**, 1100-1105 (2009).
[8] T.T. Sasaki *et al.*, *Acta Materialia* **84**, 506-514 (2015).
[9] Naruki Tsuji *et al.*, *Acta Materialia* **154**, 25-32 (2018).
[10] Shintaro Kobayashi *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds* **892**, 162188 (2022).
[11] S. Kawaguchi *et al.*, *Review of Scientific Instruments* **88**, 085111 (2017).
[12] Thomas Schrefl *et al.*, *Journal of Applied Physics* **111**, 07A728 (2012).
[13] Takahiro Yomogita *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **447**, 110-115 (2018).
[14] Kazunori Miyazawa *et al.*, *Acta Materialia* **162**, 1-9 (2019).
[15] Satoshi Okamoto *et al.*, *Acta Materialia* **178**, 90-98 (2019).
[16] Shintaro Kobayashi *et al.*, *AIP Advances* **9(12)**, 125154 (2019).
[17] David Billington *et al.*, *Acta Materialia* **205**, 116517 (2021).
[18] Tadakatsu Ohkubo, private communications, (2024).
[19] Taichi Abe, private communications, (2024).
[20] F Pan *et al.*, *Journal of Physics D: Applied Physics* **31(5)**, 488 (1998).
[21] H. Sepehri-Amin *et al.*, *Acta Materialia* **60(3)**, 819-830 (2012).
[22] T.T. Sasaki *et al.*, *Scripta Materialia* **113**, 218-221 (2016).
[23] X.D. Xu *et al.*, *Scripta Materialia* **160**, 9-14 (2019).
[24] Yibin Xu *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics* **50**, 11RH02 (2011).
[25] D. Zagorac *et al.*, *Journal of Applied Crystallography* **52**, 918–925 (2019).
[26] Masao Kimura *et al.*, *ISIJ International* **53(12)**, 2047-2055 (2013).
[27] Petra Erdely *et al.*, *Intermetallics* **57**, 17-24 (2015).
[28] Emad Maawad *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds* **881**, 160602 (2021).