

Ag を含有する Nd-Fe-B 焼結磁石の粒界ナノ分析

Nanoscopic Analysis of Grain Boundaries on Ag-Containing Nd-Fe-B Sintered Magnet

小高 智織*
Tomoori Odaka

森本 英幸*
Hideyuki Morimoto

坂下 信一郎*
Shin-ichiroh Sakashita

Nd-Fe-B 基本三元組成に微量の Ag や Au を含有させたところ、Cu と同程度の保磁力向上効果を見出した。Nd-Fe-B-Ag 焼結磁石を TEM/EDX と AES で分析し、Ag は粒界三重点だけでなく、二粒子粒界にも分布していることを見出した。

It was found that adding very small amounts of Ag or Au to a neodymium-iron-boron (Nd-Fe-B) basic ternary sintered magnet increases its coercivity to the same level as that achieved by adding a similar amount of copper. Moreover, the Nd-Fe-B-Ag sintered magnet was analyzed by means of TEM/EDX and AES. These analyses show that the Ag is distributed not only at triple junctions but also at the boundaries between pairs of grains.

●Key Word : Nd-Fe-B 焼結磁石, Ag, 粒界
●Production Code : NEOMAX® series

●R&D Stage : Research

1. 緒 言

Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力 H_{cJ} は、次式のように記すことができる¹⁾。

$$H_{cJ} = C \times H_A - N_{eff} \times J_s \quad (1)$$

ここで、 H_A は主相の異方性磁界、 J_s は主相の飽和磁化、 C は主相の結晶粒径や粒界構造に起因した係数、 N_{eff} は局所的な反磁界係数である。

(1) 式によると、保磁力 H_{cJ} を高めるためには、第一項の $C \times H_A$ を大きくし、第二項の $N_{eff} \times J_s$ を小さくしなくてはならない。しかし、 J_s は磁石材料にとって重要な特性であり、これを犠牲にする手法は望ましくない。例えば、Nd-Fe-B 系磁石の Nd の一部を Dy や Tb といった重希土類元素で置換する方法が知られているが、この場合異方性磁界 H_A が大きくなる一方、主相の飽和磁化 J_s が低下する²⁾。同様に、Fe の一部を他の元素で置換する方法も考えられるが、顕著に高める元素は知られていないうえ、 J_s が低下しやすい。

そこで本研究は、主として係数 c 、 N_{eff} に着目して保磁力を高めるための検討を進めた。

上述の通り、 C を大とするための方法のひとつは主相結晶の粒径や粒界の制御が有効であるが、本報では原料合金をストリップキャスト法で溶製し、微量元素を用いることでこの制御³⁾を試みた。

Fidler⁴⁾ は保磁力を高める元素 (M) を 1~2 at% 含有させた Nd-Fe-B-M 系磁石についての検討を行い、以下に示すふたつの系統を提示した。すなわち、(A) 低融点の共晶合金相である Nd-M または Nd-Fe-M を粒界に形成し、かつ焼結または時効処理時に液相となる粒界相であって、主相との濡れ性を改善する元素 (例として Al, Cu, Zn, Ga などがある)、および (B) ホウ化物を形成し、主相の粒成長を抑制する元素 (例えば V, Mo, Nb などがある) の二種類の系統である。また、Kim ら⁵⁾ は Cu を 0.03~0.2 at% と微量含有させることで、残留磁束密度を低下させることなく、保磁力が大幅に向上することを報告している。さらに、Cu や Al を含有する焼結磁石を強磁場中で熱処理すれば、保磁力が向上するという報告⁶⁾もなされている。

しかし、微量元素による保磁力向上のメカニズムについては不明な点も多い。また、粒界解析手法としては焼結磁石の断面を TEM (Transmission Electron Microscope: 透過型電子顕微鏡) を用いて二次元的に調査した報告が多く、三次元的な粒界の構造や組成に関する著名な報告は見あたらない。

そこで報告者らは、保磁力向上に有効な微量元素の解析を行うこととし、その元素の効果、すなわち磁気特性や焼結組織に及ぼす影響を調査した。微量元素には Fidler, Kim らの検討した上述の元素の中から、特に有望との傍証を得ていた Ag と Au の効果について検討を行った。

本報は、Ag や Au を含有させることにより、Cu と同程

* 日立金属株式会社 NEOMAX カンパニー

* NEOMAX Company, Hitachi Metals, Ltd.

度の保磁力向上効果を見出したこと、およびNd-Fe-B-Ag焼結磁石を対象にTEM/EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy:エネルギー分散型X線元素分析装置), AES (Auger Electron Spectroscopy:オージェ電子分光法)を用いた粒界解析を行い、Fidlerの結果と部分的に照合した結果に関するものである。なお、特にAgを含有した試料を用いた理由は、Cuを含有した焼結磁石の粒界解析報告が多く、Ag含有との差異を比較しやすいこと、およびAESでAgはCuに比べ検出感度が高く、かつNdやFe、Bといった他の組成成分とオージェ電子のピークエネルギーが異なるため⁷⁾、焼結組織内の偏析や変化を精度よく解析するのに適すると期待したものである。

2. 実験方法

磁気特性や焼結組織などへのAg, Auの含有効果を明らかにするため、検討組成を $\text{Nd}_{14.6}\text{B}_{6.1}\text{M}_x\text{Fe}_{\text{bal}}$ (at%)とした(ただし、MはCu, Ag, またはAu, x は0.025~0.4)。

次にストリップキャスト法で微量元素を含有する上記組成の合金を溶製した。これらの合金は水素脆化処理により粗粉碎し、ジェットミルにより平均粒径4~5 μm となるように微粉碎し、磁場中成形ののち、焼成し、時効処理を施して評価用試料とした。

得られた焼結磁石の磁気特性である B_r や H_{cJ} は、B-Hトレースを用いたフルヒステリシス特性をトレースして得た。キュリー温度や反応熱については、DTA (Differential Thermal Analysis: 示差熱分析計)を用い昇温速度10 K/minの条件で測定した。別途、薄片試料を用意し、日立製作所製HF2100型TEMで組織を観察し、NORAN製VantageのEDXを連結して同じ位置で組成を分析した。AESはアルバック・ファイ製PHI SAM680を用い、その試料は棒状に加工したAg含有焼結磁石を折り、その破断面を観察し組成分布を確認した。なお、この試料の破面は粒界破壊面であり、粒界成分が露出するものである。

3. 微量元素と磁気特性の関係

Cu, Ag, Auの含有効果を、図1、図2に示す。これまでCu含有により保磁力が向上することは知られていたが、Ag, Auについても0.1 at%以下の含有量で保磁力が最大となり、含有しない試料に比べ2倍以上となった。この含有量では残留磁束密度 B_r の低下は0.01 T未満であり、キュリー温度の変化も1 $^{\circ}\text{C}$ 以下と小さい。これらの事実から、AgやAuは、Cuと同様に主相の成分とはほとんど置換していないものと考えられる。また、Ag, Cuを含有した焼結磁石を420~700 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で時効処理したときに、保磁力 H_{cJ} が最大となる温度はそれぞれ620 $^{\circ}\text{C}$ 、500 $^{\circ}\text{C}$ であった。さらにDTAの測定結果より、Agは610 $^{\circ}\text{C}$ に、Cuは490 $^{\circ}\text{C}$ に吸熱ピークが観測された。これら温度は、NdとNdM (M=Ag, Cu)の共晶温度 (Ag: 640 $^{\circ}\text{C}$, Cu: 520 $^{\circ}\text{C}$)に近い。

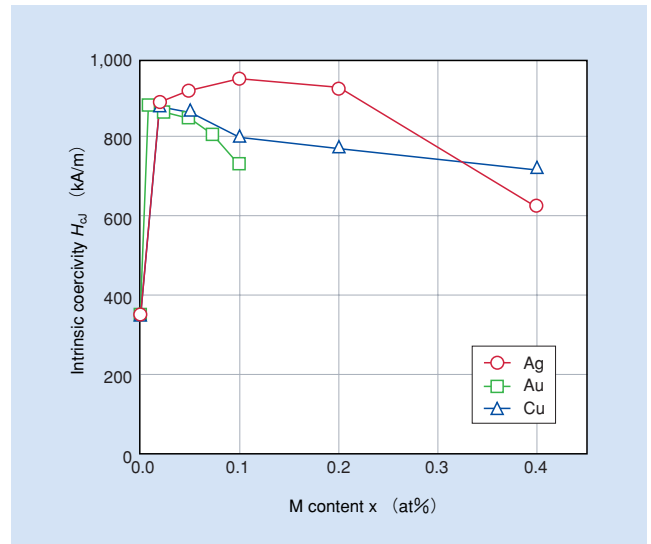


図1 $\text{Nd}_{14.6}\text{B}_{6.1}\text{M}_x\text{Fe}_{\text{bal}}$ 焼結磁石における保磁力とMの含有量xの関係

Fig. 1 Dependence of intrinsic coercivity on M content ratio (x) of $\text{Nd}_{14.6}\text{B}_{6.1}\text{M}_x\text{Fe}_{\text{bal}}$ sintered magnets (M = Ag, Au, or Cu)

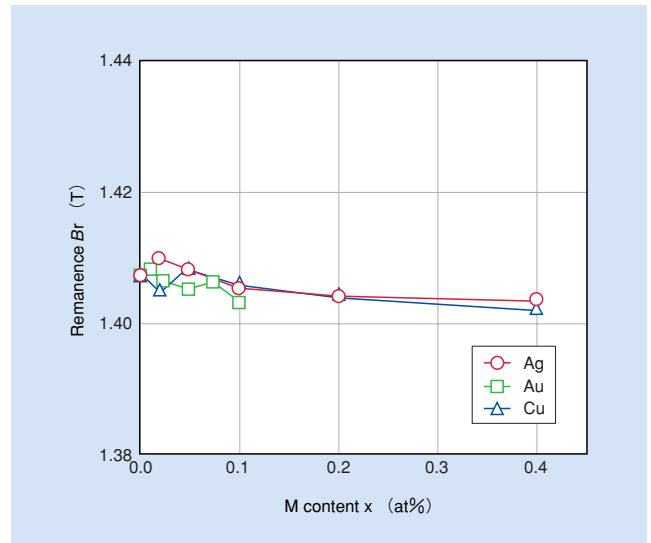


図2 $\text{Nd}_{14.6}\text{B}_{6.1}\text{M}_x\text{Fe}_{\text{bal}}$ 焼結磁石における残留磁束密度とMの含有量xの関係

Fig. 2 Dependence of remanence on M content ratio (x) of $\text{Nd}_{14.6}\text{B}_{6.1}\text{M}_x\text{Fe}_{\text{bal}}$ sintered magnets (M = Ag, Au, or Cu)

4. 粒界解析

Ag 0.1 at%含有焼結磁石を対象に、TEM, AESで焼結組織を分析した。

4.1 TEM分析

Ag含有試料の粒界三重点近傍におけるTEM分析結果を図3に示す。図3(a)のTEM像より、3つの主相とそれらに囲まれた長三角形の粒界三重点が見られる。図3(b)~(d)のEDXによる元素マッピングから、この粒界三重点にはFeが少なく、Agが多い。この粒界三重点を横切るように線分aa'に沿ってライン分析を行った結果、Ag

は粒界三重点の中でも主相近傍に、より多く分布している。一方、2つの主相に挟まれた粒界（二粒子粒界）ではAgがほとんど検出されなかった。他の粒界三重点についても同様の分析を行ったところ、図3と同様にAgが検出される部分と、Agがほとんど検出されない部分とが見られた。後者のAgの濃度は、EDXの検出感度を考慮すると1,000 ppm以下である。Agが多量に検出された粒界三重点については、AgとNdの比（Ag/Nd）がおおよそ1/4~1となっていた。この比の意味を考えるにあたり、AgとNdの二元状態図⁸⁾、および前述のFidlerの報告を参照すると、Ag/Nd比が1に近い三重点ではAgNd化合物が多量に生成され、Ag/Nd比が小さい三重点ではAgNd化合物とAgを含まない粒界が混在していることになる。

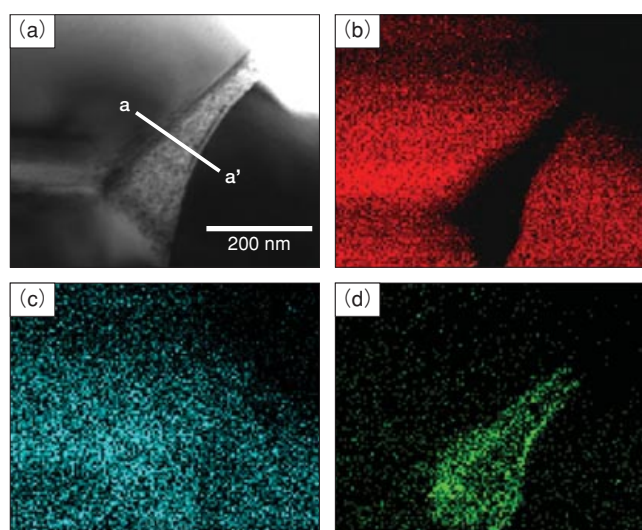


図3 $\text{Nd}_{14.6}\text{B}_{6.1}\text{Ag}_{0.1}\text{Fe}_{79.2}$ 焼結磁石のTEM/EDX分析結果
(a) TEM像と各EDX像 (b) Fe, (c) Nd, (d) Ag
Fig. 3 TEM/EDX images of $\text{Nd}_{14.6}\text{B}_{6.1}\text{Ag}_{0.1}\text{Fe}_{79.2}$ sintered magnet:
(a) TEM, (b) Fe/EDX, (c) Nd/EDX, and (d) Ag/EDX

4.2 オージェ電子分光法（AES）

粒界、特に二粒子粒界でのAgの有無を明確にするため、AESによるAgの分析を行った。Ag 0.1 at%含有試料における破断面のSEM（Scanning Electron Microscope：走査型電子顕微鏡）像とNd, Fe, およびAgの各AES像を図4に示す。図4(a)のSEM像によると、この試料の破断面は明らかに粒界破壊面の性状を示し、5 μm 程度の大きさの結晶粒が確認できる。これと同視野である図4(d)のAES像ではAgはこれら結晶粒上に一様に分布している。ひとつの結晶粒を対象にAESスペクトルを見ると、350 eV付近にAgのMNN遷移によるオージェピークが観察された。試料が粒界で破断していることも考慮すると、観察面には主にNdやAgから成る二粒子粒界が露出していると考えられる。また、結晶粒の稜線の一部にはNdがより多く検出され、Agの濃い部分も見られる。これらは粒界三重点の成分が支配的に検出されたものと見られる。

結晶粒の破断面から粒内に向かって定量分析した結果

を、FeとNdについては図5(a)に、Agについては図5(b)に示す。図5(b)よりグラフの左端である破断面、すなわちDepth 0 nmでのAgの濃度は、およそ2 at%と平均含有

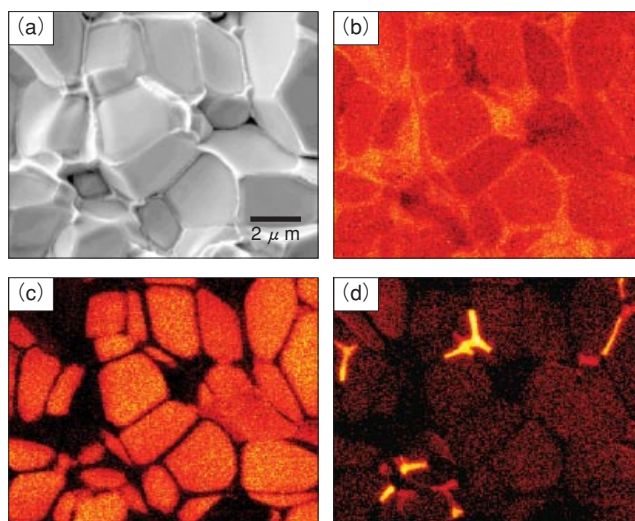


図4 $\text{Nd}_{14.6}\text{B}_{6.1}\text{Ag}_{0.1}\text{Fe}_{79.2}$ 焼結磁石における破断面の (a) SEM像とAES像 (b) Fe, (c) Nd, (d) Ag
Fig. 4 SEM and AES images of a broken test piece made of $\text{Nd}_{14.6}\text{B}_{6.1}\text{Ag}_{0.1}\text{Fe}_{79.2}$ sintered magnet: (a) SEM, (b) Fe/AES, (c) Nd/AES, and (d) Ag/AES

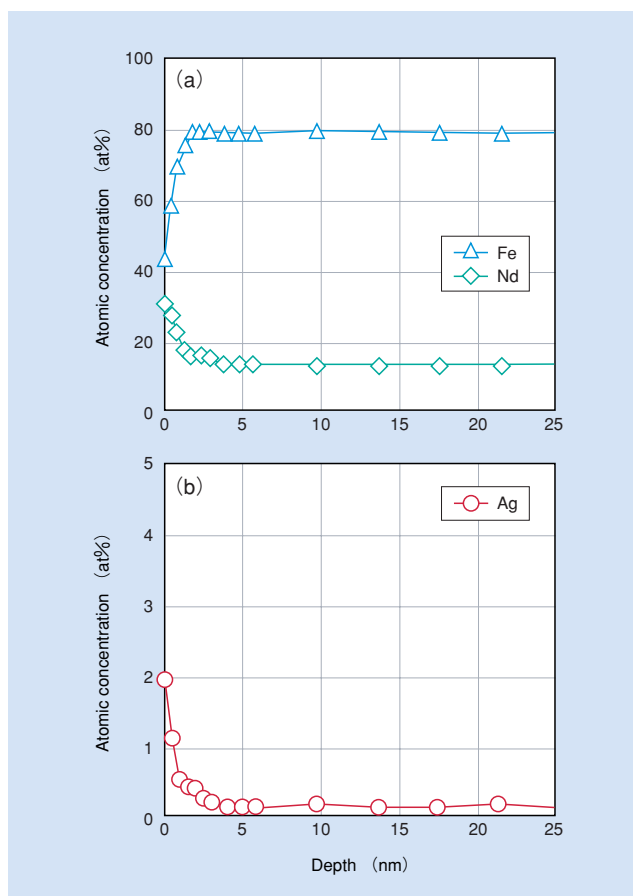


図5 $\text{Nd}_{14.6}\text{B}_{6.1}\text{Ag}_{0.1}\text{Fe}_{79.2}$ 焼結磁石の破断面から深さ方向への成分変化 (a) FeとNd (b) Ag

Fig. 5 Depth profile of (a) Fe and Nd and (b) Ag from the surface of a broken test piece made of $\text{Nd}_{14.6}\text{B}_{6.1}\text{Ag}_{0.1}\text{Fe}_{79.2}$ sintered magnet

量 0.1 at%の数十倍であることがわかる。また、各元素の濃度は破断面から2~3 nmまで単調に変化し、その後はほぼ一定値となっている。濃度がほぼ一定となった深さ3 nm以上の部分は、NdとFeの濃度比 (Nd/Fe) がおよそ1/7になっていることから、主相と考えられる。この3 nm以上の深さにAgはほとんど検出されず、先のTEM/EDXによる分析結果と一致する。粒界相での破断位置に片寄りがあるにせよ、Agが二粒子粒界にも分布することが確認できた。

5. 考 察

Ag 0.1 at %含有試料では、残留磁束密度とキュリー温度の低下が少ないことから、Agは主相に置換していないと考えられる。したがって、DTAにより610 °Cで観察された吸熱ピークは、AgとNdの二元状態図から粒界相におけるNdAg化合物とNdメタルの溶融（共晶温度：640 °C）によるものと思われる。また、この温度付近は時効処理で保磁力 H_{CJ} が最大となる温度でもある。

TEMによる粒界解析でAgは主相には検出されず、一部の粒界三重点に濃化していることを確認した。これはDTAの結果とも矛盾しない。AESによれば、二粒子粒界においてもAgの分布を確認した。すなわち、TEM/EDX分析ではAgが観察されなかった二粒子粒界相にも、Agは界面に少量分布していることが推測できる。

Fidlerの報告を参酌し、これらの結果をまとめると、Ag含有による保磁力向上効果は、同族元素のCuと酷似している。その効果とは、焼結後の冷却過程や時効処理にあたり、Agが主相との界面に分布することにより、主相とNdリッチ相との濡れ性が改善し、二粒子粒界が形成されることに起因すると推察される。

6. 結 言

Nd-Fe-B三元組成にAgやAuを微量含有させることにより、残留磁束密度の低下が0.01 T未満で、かつ保磁力が2倍以上向上することを見出した。

また、Agは焼結磁石の粒界に分布しており、AESによる破断面分析の結果、Agは二粒子粒界にも分布していることが明らかとなった。Ag含有による保磁力向上効果は、Fidlerの提示する「粒界に低融点の共晶合金相を形成することで、主相とNdリッチ相との濡れ性を改善する元素群」に分類されると考えられる。

引用文献

- 1) S. Hirose: IEEE Trans. Mag., 25 (1989) , No.5, 3437.
- 2) S. Hirose, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, and M. Sagawa: J. Appl. Phys., 59 (1986) , No.3, 873.
- 3) Y. Hirose, H. Hasegawa, S. Sasaki, and M. Sagawa: Proc. 15th Int. Workshop on RE Magnets and Their Applications, (1998) , 77.
- 4) J. Fidler: 7th Int. Symposium on Magnetic Anisotropy & Coercivity in RE-TM Alloys, (1992) , 11.
- 5) A. S. Kim, and F. E. Camp: J. Appl. Phys., 79 (1996) , No.8, 5035.
- 6) T. Akiya, H. Kato, M. Sagawa, K. Koyama, and T. Miyazaki: J. Magn. Soc. Jpn., 30 (2006) , 447.
- 7) 吉原 一紘, 吉武 道子: 表面分析入門, 裳華房, (1997) , p16.
- 8) Thaddeus B. Massalski, et al.: Binary Alloy Phase Diagrams, (1986) , p46.



小高 智織

Tomoori Odaka
日立金属株式会社
NEOMAXカンパニー
磁性材料研究所



森本 英幸

Hideyuki Morimoto
日立金属株式会社
NEOMAXカンパニー
磁性材料研究所



坂下 信一郎

Shin-ichiroh Sakashita
日立金属株式会社
NEOMAXカンパニー
磁性材料研究所