

Nd リッチ Ga 添加 NdFeB 系焼結磁石の熱処理温度による組織および保磁力の変化

高田幸生、佐藤岳、佐々木泰祐*、大久保忠勝*、宝野和博*、加藤晃**、金子裕治、
(豊田中央研究所、*物質・材料研究機構、**トヨタ自動車)

Changes of microstructure and coercivity by annealing temperature for Nd-rich Ga-doped NdFeB sintered magnets

Y. Takada, T. Sato, T. Sasaki*, T. Ohkubo*, K. Hono*, A. Kato**, Y. Kaneko
(TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC., *National Institute for Materials Science,
**Toyota Motor Corporation)

はじめに

NdFeB 系焼結磁石において、Dy の添加・拡散に替わる保磁力の向上技術が検討される中、原料組成の調整により既存の作製プロセスでも高い保磁力を発現する Dy フリー磁石が報告されている^(1,2)。この磁石の特徴としては、Ga 添加によって、一般的な Nd-rich 相に加えて新たに $\text{Nd}_6(\text{Fe}, \text{M}(\text{= Al, Cu, Ga}))_{14}$ 相が粒界に形成されている点であり、焼結後の熱処理を施すことにより高い保磁力が得られると報告されている。

そこで本研究では、Nd リッチ Ga 添加 NdFeB 系焼結磁石について、熱処理温度を変えた場合の $\text{Nd}_6(\text{Fe}, \text{M})_{14}$ 相の生成状態と保磁力の関係を解析した。

実験方法

焼結磁石の原料合金には、昭和電工製のストリップキャスト合金(24.6Nd-7.87Pr-0.85B-0.13Cu-0.92Co-0.35Al-0.53Ga-Bal.Fe (mass.%))を用いた。約 $5.2 \mu\text{m}$ に微粉碎した粉末を成形・焼結することで磁石を作製した。

作製した磁石には、真空中で加熱温度 $400\sim 1000^\circ\text{C}$ 、保持時間 1 時間の熱処理を施し、磁気特性および微細組織を室温で評価した。

結果

図 1 に、作製した磁石の熱処理温度による保磁力の変化を示す。焼結直後の保磁力に対して、 $480\sim 700^\circ\text{C}$ の広範囲で 17 kOe 以上の高い保磁力を示した。 700°C 以上では熱処理温度の上昇に伴って保磁力は減少した。

図 2 に、熱処理を施した磁石の反射電子像を示す。保磁力が低い焼結直後では、粒界に Nd, Pr を 50 at.% 以上含む (Nd, Pr)-Fe-Ga 相(図中の■)および (Nd, Pr) 酸化物相(▲)が主として観測された。一方、高い保磁力を示した $480\sim 700^\circ\text{C}$ では三重点において $(\text{Nd, Pr})_6(\text{Fe, Ga})_{14}$ 相(●)の生成が確認された。特に、 600°C の場合では主相粒子間における $(\text{Nd, Pr})_6(\text{Fe, Ga})_{14}$ 相の生成が顕著となり、粒子の孤立化が促進した。しかし、保磁力が低下する 750°C では粒界に $(\text{Nd, Pr})_6(\text{Fe, Ga})_{14}$ 相は確認されず、焼結直後と同様に (Nd, Pr)-Fe-Ga 相および (Nd, Pr) 酸化物相が生成された。

以上から、Nd リッチ Ga 添加 NdFeB 系焼結磁石の保磁力の向上には、粒界における $(\text{Nd, Pr})_6(\text{Fe, Ga})_{14}$ 相の生成が寄与し、 $480\sim 700^\circ\text{C}$ の熱処理でその効果が顕著であることが明らかになった。

参考文献

- 1) 長谷川ら, 粉体粉末冶金協会春季大会予稿集, 202 (2013).
- 2) 山崎ら, 日本金属学会春季講演大会予稿集, S7-21 (2014).

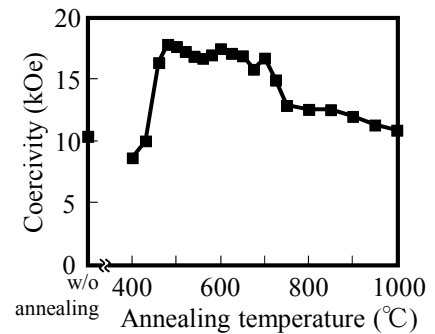


Fig. 1 Change of coercivity as a function of annealing temperature for the Ga-doped NdFeB magnets.

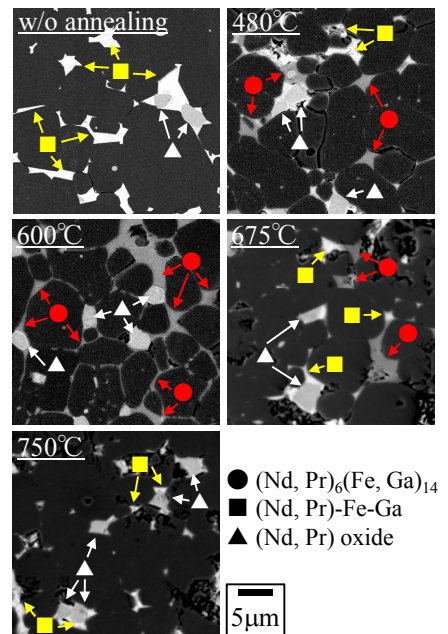


Fig. 2 Back scattered electron (BSE) images of the Ga-doped NdFeB magnets annealed at $480\sim 750^\circ\text{C}$.

Nd リッチ Ga 添加 Nd-Fe-B 磁石の微細組織解析

佐々木泰祐、大久保忠勝、高田幸生**、佐藤岳**、加藤晃***、金子裕治**、宝野和博
物質・材料研究機構、株式会社豊田中央研究所**、トヨタ自動車株式会社***

Microstructure characterization of Nd-rich Ga-doped Nd-Fe-B sintered magnet

T.T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Takada, T. Sato, A. Kato, Y. Kaneko, K. Hono

National Institute for Materials Science, Toyota Central Research Institute, Toyota Motor Corporation

はじめに

Nd-Fe-B 系磁石において、主相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相のサイズやその配向度、2 粒子粒界に形成される Nd リッチ粒界相は、保磁力の向上を図る上で重要な組織因子であることは良く知られている。最近、Nd リッチ組成で、Ga を添加した Nd-Fe-B 系磁石において高い保磁力が得られることが報告されたが、その要因として、商用の Nd-Fe-B 系磁石にはみられない $\text{Nd}_6\text{Fe}_{14}$ 系の相の粒界 3 重点への形成が示唆されている^(1,2)。

本研究では、この Nd リッチ Ga 添加 Nd-Fe-B 系磁石中に存在する副相、および 2 粒子粒界に形成される Nd リッチ粒界相の構造、ケミストリーを SEM、TEM を用いて観察し、保磁力向上の要因について検討した。

実験方法

供試材として、昭和電工製のストリップキャスト合金($\text{Fe-24.6Nd-7.87Pr-0.85B-0.13Cu-0.92Co-0.35Al-0.53Ga}$ (wt.%))を原料合金として用いた焼結磁石を用いた。真空中で 480°C 、保持時間 1 時間の熱処理を施し、熱処理前後の微細組織を SEM (Carl-Zeiss Cross Beam 1540sB)、TEM (FEI Titan G2 80-200) を用いて観察した。

結果

熱処理によって、供試材の保磁力(μ_0H_c)は 1.0T から 1.8T まで向上した。焼結まま材において、2 粒子粒界への Nd リッチ粒界相の形成は確認されなかったが、図 1(a)の反射電子像に示す通り、熱処理後の試料の 2 粒子粒界には Nd リッチ粒界相が形成されていた。図 1(a)中の矢印で示す粒界相を、TEM を用いて観察すると、粒界相の幅は約 20nm 程度で(図 1(b))、商用ネオジム磁石において形成されるそれよりも非常に厚い。また、EDS マップ(図 1(c))中の黒線で示した領域から得た濃度プロファイル(図 1(d))からもわかる通り、この粒界相の Nd 濃度は 80at.% と、商用磁石に形成される Nd リッチ粒界相に比べて Nd 濃度が著しく高い。また、この Nd リッチ粒界相は Ia-3 構造を有しており、隣接する Nd リッチ相と同様の構造を有する。よって、熱処理による非磁性の Nd リッチ粒界相の形成が熱処理による高保磁力化の主要因であると結論できる。

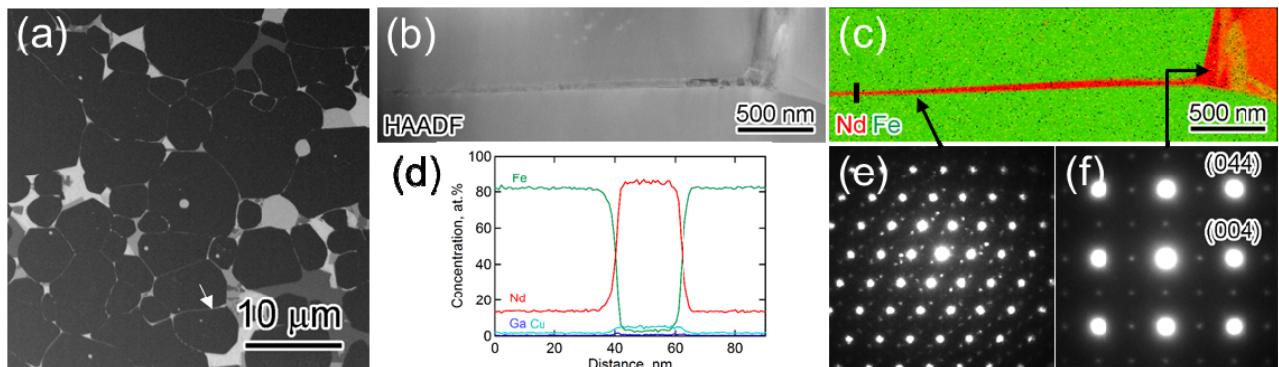


図 1 (a)熱処理材の反射電子 SEM 像、(b), (c): (a)中の矢印で示す Nd リッチ粒界相の HAADF-STEM 像、および Nd, Fe マップ。(d): (c)中の黒線部から得た濃度プロファイル、(e), (f): 粒界相、および Nd リッチ相より得られた電子線回折像。

参考文献

- 1) 長谷川ら、粉体粉末冶金協会春季大会予稿集, 202 (2013)
- 2) 山崎ら、日本金属学会春季講演大会予稿集, S7・21 (2014)

Grain boundary/Interface modification of Nd-Fe-B sintered magnets by low melting temperature Nd-TM (TM : Cu, Al, Zn) alloys

H. Sepehri-Amin¹, T. Ohkubo¹, Y. Kaneko², Y. Takada², A. Kato³, and K. Hono¹

¹Elements Strategy Initiative Center for Magnetic Materials, NIMS, Tsukuba 305-0047, Japan

²Toyota Central Research Institute, 41-1, Nagakute, 480-1192, Japan

³Toyota Motor Corporation, Advanced Material Engineering Div., Susono 410-1193, Japan

One way to enhance the coercivity of Nd-Fe-B sintered magnets with minimum use of Dy is known to be Dy diffusion process [1]. In this process, microstructure of Nd-Fe-B sintered magnets is modified to (Nd,Dy)₂Fe₁₄B shell and Nd₂Fe₁₄B core region. The mechanism of the coercivity enhancement in Dy-diffusion processed magnets has been reported to be increase of magnetocrystalline anisotropy field, $H_a = 2K_i/M_s$, at the Dy-rich shell region [2]. Our finite element micromagnetic simulation studies have shown that the main reason for the coercivity enhancement by Dy diffusion process is reduction of saturation magnetization of Dy-rich shell region with a comparable magnetocrystalline anisotropy constant to the core region. In addition, coercivity of Dy-diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets cannot be enhanced unless Nd₂Fe₁₄B grains are enveloped by a Nd-rich grain boundary phase. In this talk, we will present our efforts on how to reduce the saturation magnetization of the surface region of Nd₂Fe₁₄B grains by introduction of a non-ferromagnetic element at the surface of Nd₂Fe₁₄B grain combined with grain boundary modifications of large grain sized Nd-Fe-B sintered magnets.

Porous Nd-Fe-B sintered magnet which was partially sintered at 950°C with a composition of Nd_{14.5}Fe_{79.1}B_{5.97}Al_{0.37} (at.%) was selected as starting material. The average grain size in the porous Nd-Fe-B sintered magnet was ~6μm. The magnet was covered by various Nd-TM (RE : Nd, TM : Cu, Al, Zn, ...) powders followed by heat treatment at a temperature range of 550°C-800°C for 1-3h. The magnetic properties of the samples were measured using a SQUID-VSM. Microstructure of the samples were analyzed using SEM/FIB (Carl Zeiss 1540EsB) and TEM (Titan G2 80-200).

Nd-Cu diffusion process on porous Nd-Fe-B sintered magnets just enhanced the coercivity from 0.4 T to 1.3 T. This obtained coercivity is much lower than that of Nd-Cu diffusion processed hot-deformed Nd-Fe-B magnets with a coercivity of 2.3 T. Back scattered electron (BSE) SEM observations showed that Nd-Cu phases remain at the triple junctions as isolated Nd and NdCu grains rather than infiltration into the grain boundaries of ~6μm grain sized sintered magnets. However, diffusion process of porous sintered-magnet using Nd₈₂Al₁₈ alloy led to the coercivity enhancement from 0.4 T to 1.45 T. Fig. 1 shows SEM-BSE image of Nd-Al diffusion processed sintered magnet. A thick Nd-rich phase was formed at the grain boundaries. Composition analysis of the grain boundary phase showed that this phase is free from Fe and Co suggesting that the grain boundary phase is non-ferromagnetic. Al was found to diffuse into the surface of Nd₂Fe₁₄B grains and substitute for Fe forming Nd₂(Fe,Al)₁₄B shell and Nd₂Fe₁₄B core microstructure as shown in EDS maps in Fig. 1. Diffusion of Al into the Nd₂Fe₁₄B grain and its substitution for Fe decreases saturation magnetization of the surface region leading to the enhancement of the anisotropy field locally at the surface of Nd₂Fe₁₄B grains [3]. Although achieved coercivity in this work is just 1.45 T which is not as high as small grain sized Nd-Fe-B sintered magnets or Dy-diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets, the obtained microstructure can shed a light for development of a new process as a substitute for Dy-diffusion process to enhance the coercivity of Nd-Fe-B sintered magnets.

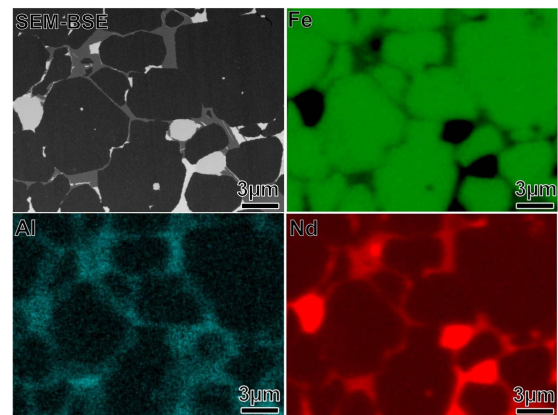


Fig. 1. Back scattered electron (BSE) SEM and EDS maps of Fe, Al, and Nd obtained from grain boundary and interface modified sintered Nd-Fe-B magnets. Nd₂(Fe,Al)₁₄B shell region can be found on the surface of Nd₂Fe₁₄B grains.

[1] K. T. Park, et al. Proceedings of the 16th workshop on rare-earth magnets and their applications, Sendai; 2000. p. 257-64.

[2] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono, Acta Mater. 61 (2013) 1982.

[3] W. Rodewald et al. IEEE Trans. Magn. MAG-24 (1988) 2, 1638.

Accurate measurement of hysteresis curve for Nd-Fe-B sintered magnet with superconducting magnet-based vibrating sample magnetometer

H. Nishio^{* **}, K. Machida^{**}, and K. Ozaki^{***}

(^{*}Research Institute for Measurement of Magnetic Materials, ^{**}Division of Applied Chemistry, Osaka Univ., ^{***}National Institute of Advanced Industrial Science & Technology)

Introduction

In recent years, there has been growing interest in the developments of a new measuring system for the hysteresis curve of large voluminal rare-earth magnets. There still remain some problems such as decrease in the maximum field (H_m), the magnetization distortion, and the drift in the hysteresis graph (HG) method, and the eddy current effect in the pulsed-field magnetometer (PF) method [1-3]. Therefore, we made the most use of a superconducting magnet (SCM)-based vibrating sample magnetometer (VSM). We compared the SCM-VSM method with the HG and PF methods to obtain accurate magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets with very high coercivity (H_{cJ}) (≥ 2.1 MA/m).

Experiment

The sample was magnetized with an H_m of 5.6 MA/m. The inner diameter of SCM used for NbTi wire is 50 mm. The time for the measurement of a hysteresis curve was approximately 2.5 h. The applied field (H_{ex}) uniformity within 0.1% was 14 mm diameter sphere volume in the center of SCM. Magnetization (J) was calibrated at 1.0 MA/m by using the saturation magnetization of a Ni (99.9%) whose size was the same as that of sample. H_{ex} was calibrated by the nuclear magnetic resonance. The accuracy was better than $\pm 1\%$ after calibration for both J and H_{ex} . Particular attention was paid to accurate correction of demagnetizing field (H_d) for the cylindrical sample with diameter (D) of 10 mm and length (L) of 14 mm using a magneto-metric demagnetizing factor (N_m) depended on the differential susceptibility (dJ/dH_{ex}) [3, 4].

Results and Discussion

It was essential that the longer L of the sample be magnetized uniformly for these methods [3]. Fig. 1 shows the hysteresis and dJ/dH_{eff} curves of Nd-Fe-B sintered magnet with L -to- D ratio (L/D) of 1.4 for the SCM-VSM method, where H_{eff} is the effective field. These curves were corrected for the H_d . The definition of N_m was generally limited to $dJ/dH_{ex} \approx 0$. However, N_m was considered to be the functions of L/D and dJ/dH_{ex} [4]. The values of dJ/dH_{ex} in the hysteresis curves were 0.01-5.40 Tm/MA ($= 10^{-6}$ H/m) in the study. N_m of the cylindrical sample with $L/D = 1.4$ for the SCM-VSM method is obtained by $0.240 - 0.037 \log(1 + dJ/dH_{ex})$ on the condition of $0 \leq dJ/dH_{ex} \leq 10$ [4]. Table 1 shows the magnetic properties obtained from these methods for Nd-Fe-B sintered magnet. The squareness (H_k/H_{cJ}) obtained from PF method was much smaller than that of SCM-VSM method. It was suitable for the measurement of hysteresis curve for large voluminal rare-earth magnet.

Acknowledgement This is based on results obtained from the future pioneering program "Development of magnetic material technology for high-efficiency motors" commissioned by the New Energy and Industrial

Technology Development Organization (NEDO). The authors thank Mr. K. Tamakawa and Mr. N. Sasaki of Tamakawa Co., Ltd., for providing a SCM-VSM system.

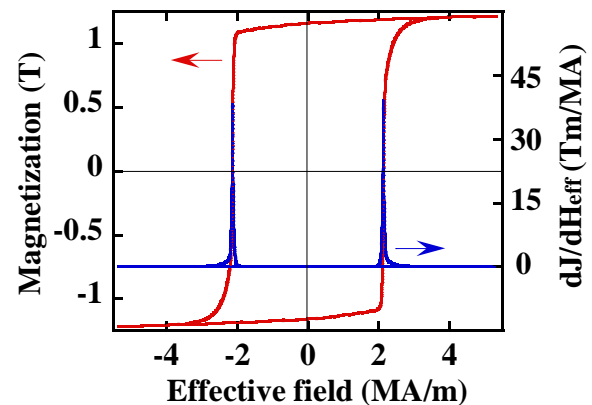


Fig. 1 J - H_{eff} and dJ/dH_{eff} curves of Nd-Fe-B sintered magnet.

References

- [1] L. Ludwig et al., *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 211, 2002.
- [2] C. H. Chen et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, L84, 2008.
- [3] H. Nishio, *IEEE Trans. Magn.*, **48**, 4779, 2012.
- [4] D. X. Chen et al., *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 3601, 1991.

Table 1 Magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnet ($D = 10$ mm, $L = 14$ mm) measured by PF, HG, and SCM-VSM methods.

Method	Correction	J_m / B_r (T)	H_{cB} (MA/m)	H_{cJ} (MA/m)	H_k / H_{cJ}	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)	dJ/dH_{eff} near H_{cJ} (Tm/MA)
PF	Ref. [3]	1.22 / 1.15	0.89	2.10	0.919	256	17
HG	Ref. [3]	1.21 / 1.18	0.90	2.03	0.941	268	12
SCM-VSM	Eq. of N_m	1.22 / 1.16	0.90	2.13	0.963	263	38

重希土化合物による Nd-Fe-B 焼結磁石の還元拡散粒界改質と磁気特性

大和玄弥、鄭 成賢、町田憲一
(大阪大工)

Reductive Diffusion Grain Boundary Modification for Nd-Fe-B Sintered Magnets using Heavy Rare Earth Compounds and Their Magnetic Properties

G. Yamato, S.-H. Jung, K. Machida
(Osaka Univ.)

はじめに

高保磁力成分である Dy や Tb を、融点が低く熱拡散させ易い粒界部を通して磁石内部へ熱拡散させる粒界改質法は、磁化を低下させることなく保磁力を優先して向上できるため、従来の製法では得られない高い磁化と保磁力とを併せもつ Nd-Fe-B 焼結磁石を実現できる [1]。特にこの場合、Al 等の異種元素をさらに添加することで、より効率よく Dy や Al を当該磁石内部に拡散導入することが可能となる。本研究では、 DyF_3 または TbF_3 を $LiAlH_4$ で加熱還元剤する粒界改質法を Nd-Fe-B 焼結磁石に適用し、磁化と保磁力との関係を調べたので報告する。

実験方法

用いた焼結磁石は信越化学工業(株)社製 N52 ($Br=1.43T$ 、 $H_{c_j}=960$ kA/M、 $(BH)_{max}=378$ kJ/m³) で、使用に先立ち $3 \times 3 \times 2.8$ mm³ に切断した。これらに対して、 DyF_3 または TbF_3 に適当量の $LiAlH_4$ と CaH_2 と混合して作製したスラリー状を表面に被覆し、950°C 前後で 4 時間加熱後、引き続き 550°C で 2 時間アニール処理を施した。得られた磁石の磁気特性はパルス型磁化測定装置を用いて調べた。

結果と考察

図 1 は予備実験として、 TbF_3 と $LiAlH_4$ 、 CaH_2 とを 700~900°C で 2 時間反応させた後の XRD パターンである。図より温度の上昇と共に、 Tb_3Al_2 合金に対応するピーク強度が増加することが分かる。同様の結果は DyF_3 の場合でも見られた。

他方、混合スラリーで表面に所定量の DyF_3 または TbF_3 を塗布した磁石片を 950°C 前後で加熱することで、保磁力が効果的に増大することが明らかになった。これを明確にするために、別途所定の温度で加熱した粉末 (図 1 参照) を粉砕してスラリーとしたものを、Nd-Fe-B 焼結表面に所定量塗布し、950°C で 4 時間加熱処理した資料の減磁曲線を図 2 に示す。図より、700°C から 950°C で予め加熱した各粉末とも保磁力が効果的に向上していることが分かる。しかし、明確に Tb_3Al_2 合金に帰属できるピークが観察されていない 700°C の粉末でも保磁力が向上しており、保磁力の向上が Tb_3Al_2 合金の形成によるかどうかは検討を要する。

参考文献

[1] 例えば、町田、李、金属、78 (2008) 760 など。

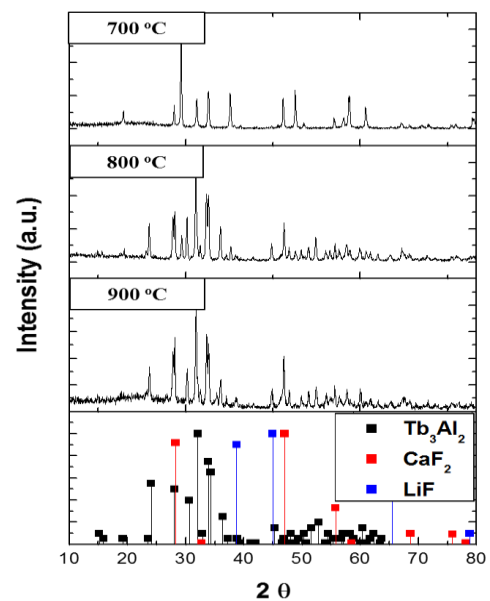


Fig. 1 XRD patterns for the Nd-Fe-B magnet pieces treated by a mixture of TbF_3 , $LiAlH_4$, and CaH_2 powders.

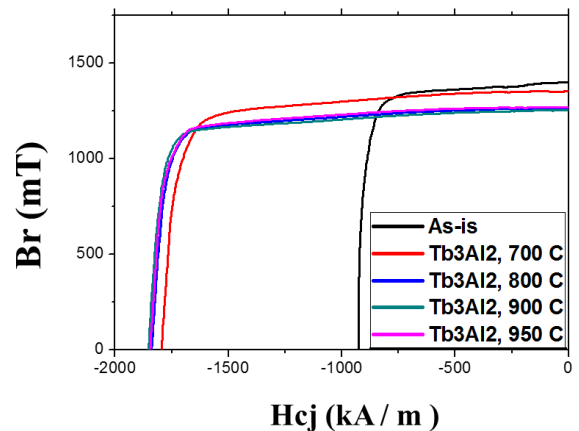


Fig. 2 Demagnetization curves for the Nd-Fe-B magnet pieces treated by a mixture of TbF_3 , $LiAlH_4$, and CaH_2 powders.