

技術論文

Technical Paper

RE-Fe-B 系熱間加工異方性磁石の配向メカニズム

塩井亮介*¹, 宮脇 寛*¹, 森田敏之*²

Orientation Mechanism of Hot Deformed Anisotropic RE-Fe-B Magnets

Ryosuke Shioi, Hiroshi Miyawaki, and Toshiyuki Morita

Synopsis

In order to enhance remanence B_r and maximum energy product $(BH)_{max}$ of RE-Fe-B (RE = Nd, Pr, Dy, etc.) permanent magnets, crystalline c -axis orientation of tetragonal $RE_2Fe_{14}B$ is needed. By compressing isotropic fully-dense hot pressed magnets, c -axis orientation of hot deformed anisotropic magnets parallel to compressive direction is achieved. Nevertheless, the orientation mechanism is not completely understood. In this study, microstructures before/after and during hot deformation were examined by TEM and SEM to understand the orientation mechanism. Change of microstructure and relationship between grain shape and degree of orientation show that c -axis orientation mainly results from anisotropic grain growth perpendicular to c -axis and alignment of platlet-shaped grains by rotation. The existence of liquid grain boundary implies that RE-Fe-B magnets are deformed by grain boundary sliding with its accommodation mechanism based on grain boundary diffusion.

1. 緒 言

RE-Fe-B 系磁石 (RE = Nd, Pr, Dy など) において残留磁束密度 B_r および最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ を向上させるには, 正方晶構造をとる主相の $RE_2Fe_{14}B$ 結晶の磁化容易軸である c 軸を配向させることが必要である. RE-Fe-B 系磁石の異方化には「焼結法」と「熱間加工法」のふたつの方法がある. 焼結法では粒径数 μm の $RE_2Fe_{14}B$ 単結晶粉末を磁場中冷間成形することで配向させる¹⁾. 一方, 熱間加工法では, RE-Fe-B 合金の超急冷薄帯をホットプレス (HP) によって圧密化して得られる等方性磁石 (以下 MQ2) を熱間で圧縮することで $RE_2Fe_{14}B$ 結晶の c 軸が圧縮方向に配向した異方性磁石 (以下 MQ3) を得ることができる^{2)~5)}. 熱間加工磁

石の組織や変形挙動については, 次章以降にまとめたように, 多くの研究・報告がなされてきたが, いまだその変形・配向メカニズムは完全には解明されていない.

本研究では, MQ2 を据え込み加工して MQ3 を作製し, 組織の変化を観察した. また, 局所的な結晶粒の形状と配向度との関係性について調べ, 過去の研究によってこれまでに提案されているモデルと対比させて配向メカニズムについて考察した.

2. 熱間加工磁石の組織と変形・配向メカニズムのモデル

熱間加工磁石の組織には以下のような特徴がある^{4),6)}.

2011 年 6 月 21 日受付

* 1 大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 大同特殊鋼(株)研究開発本部, 工博 (Dr., Eng., Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

- MQ2では $RE_2Fe_{14}B$ は粒径 50 nm 程度の「等軸形状」(以下の「板状」に対し、結晶方位的にはほぼ等方的な多面体形状) をしているが、MQ3では厚さ 50~100 nm、直径 200~600 nm 程度の扁平な板状になっている。
- 板状結晶粒の厚み方向は c 軸方向に一致しており、それが積み重なるように配列することで c 軸配向している。
- $RE_2Fe_{14}B$ 結晶に転位やすべり線は見られない。
- $RE_2Fe_{14}B$ 結晶の周囲に厚さ 1~2 nm 程度の RE-rich な組成の粒界相が存在している(熱間加工中は液化していると考えられる)。

このような組織の特徴から、次のような変形・配向メカニズムが提案されている。

(1) 板状への異方成長と粒界すべりによる回転 (Fig. 1(a))

据え込み加工によって作製した MQ3 の組織観察をした Mishra らは次のように考察した⁹⁾。

$RE_2Fe_{14}B$ 結晶が優先成長方向である a 軸方向¹⁷⁾ に異方成長して板状の結晶粒となる。次に圧縮応力によって

粒界すべりが起きて結晶粒が回転することで c 軸が圧縮方向に配向する。さらに、圧縮応力によって生じる粒界移動の異方性によって、 c 軸配向して a 軸方向が圧縮方向と垂直になっている粒が優先的に成長する。また、粒界液相の存在が原子の拡散による急激な結晶粒の異方成長および粒界すべりを可能とする。

(2) 溶解 - 再析出機構 (Fig. 1(b))

溶解 - 再析出機構は液相またはガラス質の粒界相を持つ物質の変形モデルであり^{18), 19)}, Nd-Fe-B 合金の変形挙動を解析した Grünberger らが RE-Fe-B 合金に適用した^{13), 14)}。

結晶表面に応力の分布が生じると、局所的に圧縮応力が大きい点で化学ポテンシャルが高まり、粒界相への溶解が起こる(圧力溶解作用)。原子は粒界相を通して拡散し、応力が小さく、化学ポテンシャルが低い点で析出する。一軸圧縮応力状態では法線方向が圧縮応力方向と一致する面で応力が大きくなる傾向があるため、全体として応力と垂直な方向に異方成長することになる。これによって、板状結晶粒が圧縮方向に対して配列した組織

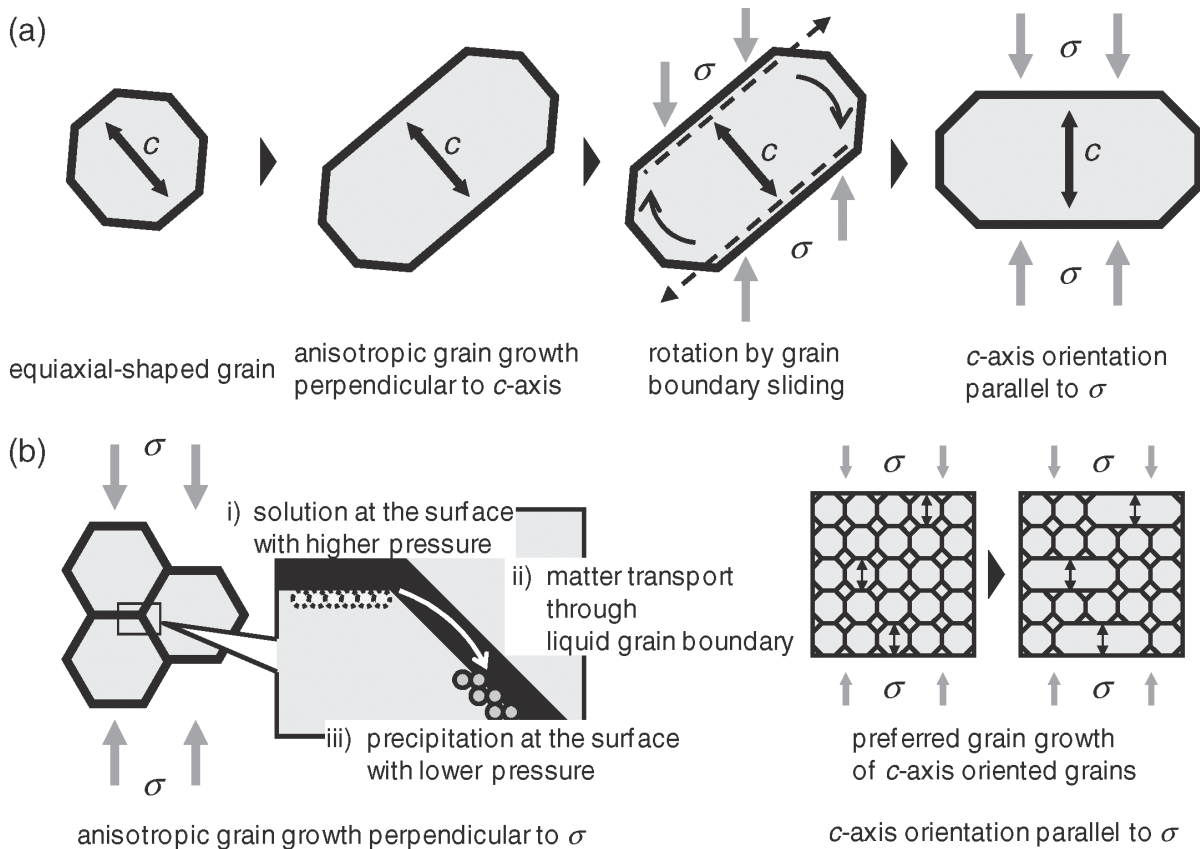


Fig.1. Orientation mechanism by (a) anisotropic grain growth and rotation by grain boundary sliding and (b) the solution-precipitation creep.

となる理由が説明される．さらに *c* 軸配向は以下のようなメカニズムで実現される．

(2a) 弾性率の異方性による *c* 軸配向^{10),11)}

RE₂Fe₁₄B 結晶で弾性率が最も小さいのは *c* 軸方向である^{20),21)}．圧縮応力によって導入される弾性ひずみを一定とすると，蓄積される弾性エネルギーが最も小さくなるのは *c* 軸方向が圧縮方向に一致する場合である．よって，もとより圧縮方向に *c* 軸が向いていた結晶粒が周囲の結晶粒よりもエネルギー的に有利になり，優先的に成長することで *c* 軸配向が進む．

(2b) 成長速度の異方性による優先成長^{9),17)}

圧縮応力下で粒界移動を起しやすい方向，すなわち圧縮方向と垂直な方向と優先成長方向である *a* 軸が一致する結晶粒が優先的に成長することで *c* 軸配向が進む．

(1)の場合，圧縮初期では異方成長がランダムな方向に生じ，圧縮が進むに従って板状結晶の配列が進むことになるのに対し，(2)の場合，異方成長が主に圧縮応力と垂直な方向にのみ起こる．また，無負荷状態では異方成長は起こらない，もしくは起こりにくい．熊野らは変形挙動の解析結果とアモルファス粒界相の存在，および無負荷状態で熱処理した超急冷粉末においても異方成長の傾向が見られる，という点から溶解 - 再析出機構を基調とした粒界すべりによって変形し，板状結晶粒の回転によって配向が起きていると考察した¹⁶⁾．

3. 実 験

3. 1 観察試料

(1) 据え込み加工 - 組織凍結

RE (Pr, Nd, Dy) : Fe : B = 2.5 : 14.5 : 1 の超急冷薄帯を金型温度 830 °C で HP して MQ2 を作製した．MQ2 を高さ 12 mm，直径 10 mm の円筒形に切り出し，加工温度 750 °C，圧縮率 60 % ($h/h_0 = 0.4$)，ひずみ速度 0.1 s^{-1} ， 0.05 s^{-1} ， 0.001 s^{-1} で据え込み加工して MQ3 を作製した．加工後の余熱の組織への影響を調べるために，加工直後に水冷して組織凍結した試料 A と加工後 30 s 保持した後に水冷して組織凍結した試料 B を用意した (Table 1, Fig.2(a))．

また，熱間加工中の組織変化を見るために，加工温度 850 °C，ひずみ速度 0.2 s^{-1} ，圧縮率 0 % (加熱のみ) ~ 60 % で据え込み加工を行い，MQ3 を作製した．それぞれ，加工後の組織を凍結するため水冷した (Fig.2(b))．

(2) 超急冷薄帯の熱処理

無負荷状態での組織の変化を調べるため，超急冷薄帯

(Nd : Fe : B = 2.3 : 14 : 1.07) を Ar 雰囲気中 750 °C で 1 ~ 10 min 熱処理した．

3. 2 組織観察

組織の観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) で行い，TEM 観察用の薄膜試料は Ar イオンミリングによって作製した．据え込み加工材は圧縮方向と垂直な方向から観察した．

4. 結果と考察

4. 1 据え込み加工・熱処理による組織の変化

MQ2 の組織の大部分は粒径数十 nm 等軸粒組織 (Fig.3 (a)) からなっていた．一部で厚さ 30 ~ 100 nm，直径

Table1. Die-upset conditions and sample names.

Strain rate	Without holding	With holding
0.1 s^{-1}	A1	B1
0.05 s^{-1}	A2	B2
0.001 s^{-1}	A3	B3

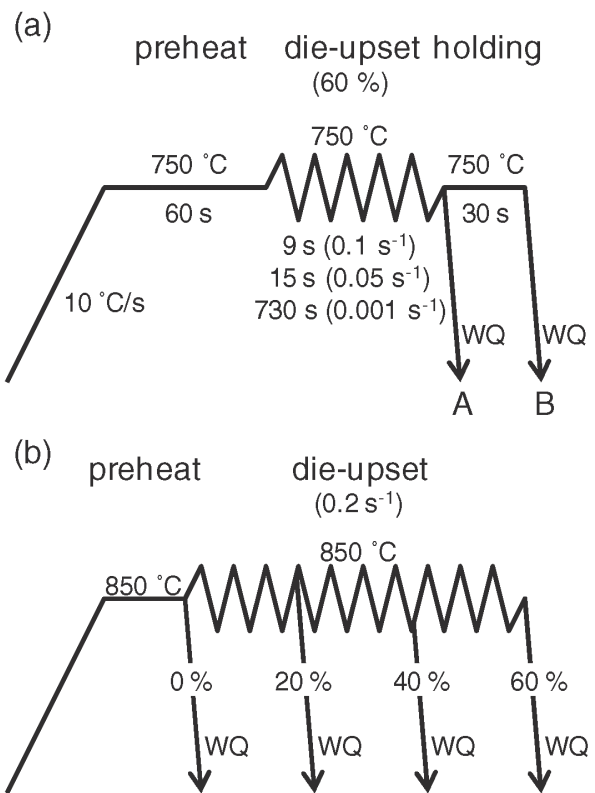


Fig.2. Die-upset conditions. (a) Changing strain rates and (b) changing deformation rates.

100 ~ 200 nm 程度に異方成長した板状結晶粒も見られたが、配列はしていない (Fig.3(b)). 電子線回折によって、これらの板状結晶粒の厚さ方向が c 軸方向と一致していることがわかった。また、原料の超急冷薄帯の界面に相当する領域では粒径数百 nm の粗大な等軸結晶粒が存在した (Fig.3(c)).

MQ3 の組織では MQ2 に見られた粒径数十 nm の等軸粒の割合は減り、大部分の結晶粒は Fig.4 に示すように板状に異方成長して配列、すなわち c 軸配向している。また、ひずみ速度が大きいほど配列の乱れが大きくな

り、加工時の割れや空隙が多かった。どの試料においても粒径や配列状態には局所的な変動があった (Fig.5)。加工直後水冷材 A と 30 s 保持後水冷材 B の組織に大きな違いは見られなかったことから、粒成長・配向はほぼ成形中に完了していると考えられる。原料薄帯界面の粗大等軸粒からなる領域は MQ3 においても残存しており (粒径数百 nm ~ 1 μ m 程度)、 c 軸配向はしていない。粗大等軸粒が配向していないことは Mishra らにも報告されている^{8),9)}。

Fig.6 に圧縮率を変化させて据え込み加工した試料の

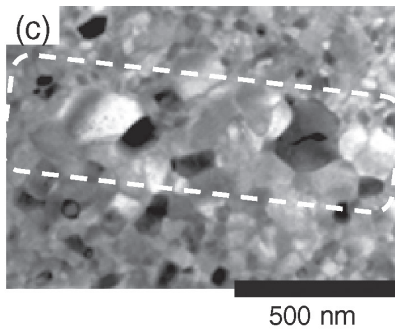
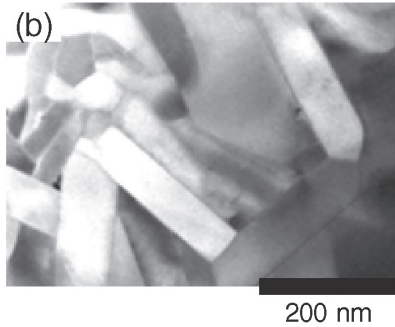
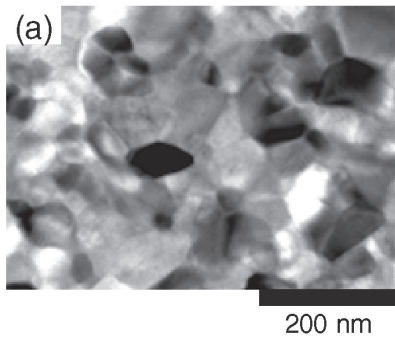


Fig.3

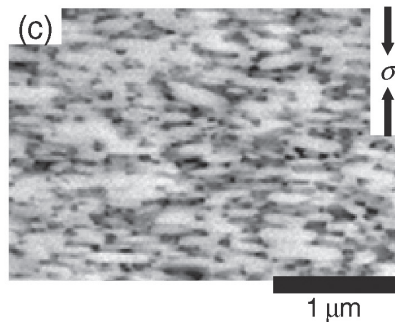
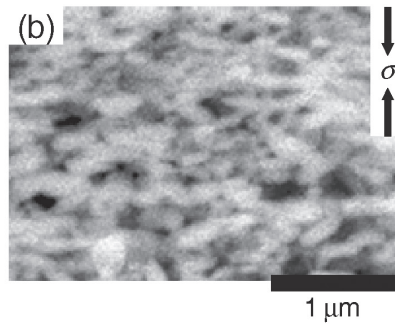
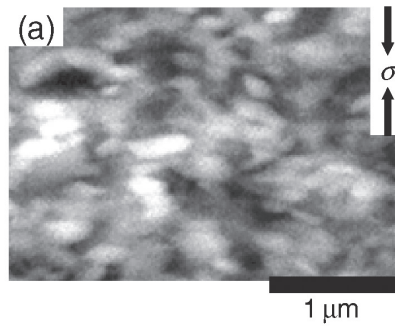


Fig.4

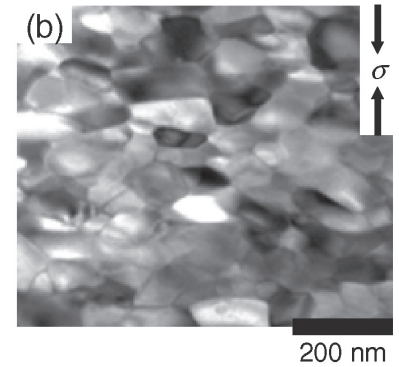
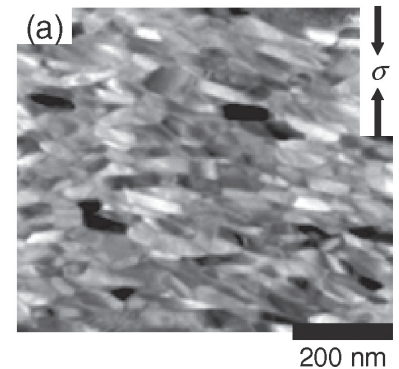


Fig.5

Fig.3. TEM images of MQ2 structure. (a) Equiaxial-shaped grains, (b) platelet-shaped grains, and (c) large equiaxial-shaped grains at ribbon boundary (surrounded by dashed line).

Fig.4. SEM images of MQ3 structure (with holding). (a) B1 (strain rate 0.001 s^{-1}), (b) B2 (0.05 s^{-1}), and (c) B3 (0.1 s^{-1}).

Fig.5. TEM images of MQ3 structure (B2 : strain rate 0.05 s^{-1} with holding). (a) Smaller grains and better alignment and (b) larger grains and worse alignment.

組織の TEM 像を示す。高温に加熱しただけの圧縮率 0 % の試料においても結晶粒は c 軸と垂直方向に異方成長して板状の形状となっているが、配列はしていない。圧縮率が大きくなるにしたがって板状結晶の配列が進み、圧縮率 60 % ではほとんどの結晶粒の板厚方向が圧縮方向に揃って c 軸配向している。圧縮率 60 % 程度で配向度が飽和するという結果は過去の報告とも一致する^{13), 22), 23)}。

無負荷状態で熱処理した超急冷薄帯においても結晶粒が異方成長することが確認されたが、MQ3 に比べて異方成長は起こりにくいことがわかる (Fig.7)。

以上の結果から、異方成長に一軸圧縮応力状態は必ずしも必要ではなく、 $RE_2Fe_{14}B$ 結晶固有の性質として c 軸と垂直な方向に異方成長しやすいことがわかる。この異方成長の原因は $RE_2Fe_{14}B$ 結晶の c 面の表面エネルギーが小さいためであると考えられる⁹⁾。また、圧力負荷によって異方成長が助長されていると考えられる。

さらに、粗大等軸粒領域では配向しないことや圧縮率が大きくなるにしたがって配向が進み、圧縮率 60 % 程度で配向がほぼ完了しているといった結果から、配向は主に板状結晶粒が回転して配列することで起こっている

と考えられ、粒界すべりが結晶粒の回転を引き起こしていることが示唆される。加えて、粒界相が原子の拡散による粒成長、粒界すべり運動やそれに伴う応力集中の緩和の役割を担っており、ひずみ速度が大きくなるとその緩和機能が十分でなくなり、配向度の低下や割れ・空隙の発生につながると推測される。配向方向のばらつきは応力やひずみ分布の局所的な変動によるものと考えられる^{9), 14)}。

4. 2 結晶粒形状と配向度の関係

750 °C の据え込み加工材 A1 ~ 3, B1 ~ 3 について、比較的配向が進んだ領域 (板状結晶の配列が十分に完了したと思われる領域。例えば B2 については Fig.5 の領域) をそれぞれ 2 視野ずつ計 12 視野選び出し、画像解析を施して局所的な領域 (約 740 nm × 640 nm) の配向度 (板厚方向を c 軸方向とみなし、その配向方向からのずれ θ を標準偏差 σ_θ で評価) と結晶粒の形状 (直径 d , 厚さ t , アスペクト比 d/t) の関係を調べた。画像解析の手順と θ , d , t の定義は Fig.8 に示した。

結果を Fig.9 に示す。各視野の平均直径 d_{av} ・平均厚さ t_{av} と配向度 σ_θ にははっきりとした相関は見られない

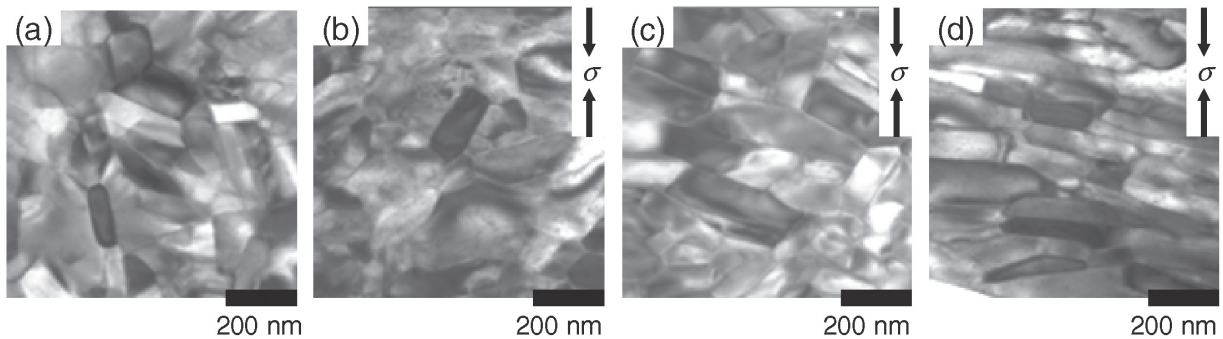


Fig.6. TEM images of MQ3 structure. Deformation rates are (a) 0 %, (b) 20 %, (c) 40 %, and (d) 60 %.

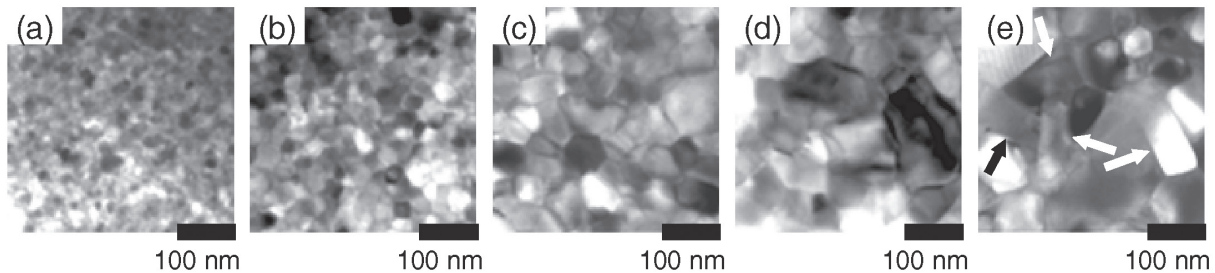


Fig.7. TEM images of melt-spun ribbon structure. (a)As rapid quenched, heated at 750 °C for (b) 1 minute, (c) 3 minutes, (d) 5 minutes, (e) 10 minutes (platelet grains are pointed by arrows).

が、平均アスペクト比 $(d/t)_{av}$ と配向度 σ_θ には強い相関が見られる。平均アスペクト比 $(d/t)_{av}$ が大きい、すなわち異方成長が進んだ領域ほど配向度 σ_θ が高くなっている。これは、アスペクト比が大きい結晶粒ほど、表面積に対する c 面の比率が大きくなり、 c 面での粒界すべりに伴う c 軸が圧縮方向に揃うような回転が起りやすくなるためであると理解できる。

5. 結 言

据え込み加工によって作製した RE-Fe-B 系熱間加工磁石の組織を観察し、以下のような結論を得た。

- (a) 無負荷状態で加熱、もしくは静水圧条件で加熱 (HP) した場合でも、 $RE_2Fe_{14}B$ 結晶粒は異方成長する。
- (b) 異方成長方向は c 軸と垂直な方向である。
- (c) 圧縮率が大きくなるにつれて、ランダムな方向を向いていた板状結晶粒が配列する。
- (d) 適切な速度で十分なひずみが与えられた場合、結晶粒のアスペクト比(直径/厚さ比) が大きいほど配列が進む。
- (e) 加工中は、無負荷状態で加熱する場合に比べて異方成長が起りやすい。

RE-Fe-B 系熱間加工磁石の配向は主に異方成長によって板状形状になった結晶粒の回転・配列によってなされており、Mishra らの提案した粒界すべり (2章(1)) に

よる寄与が主である。ただし、粒界すべりの付随調整機構としては粒界相を補助とする粒界拡散クリープや溶解-再析出機構などが働いていると推測され、これらも成長速度や弾性率の異方性の効果 (2章(2)) によってある程度は配向に寄与していると考えられる。

以上から配向メカニズムは次のように説明される。

まず、 c 軸と垂直な方向へ結晶粒が異方成長し、表面エネルギーが他の結晶面に比べて低い c 面の面積比率が大きい扁平な板状形状に成長する。圧縮応力が負荷されることにより、主に c 面で粒界すべりが起き、それに伴う結晶粒の回転によって板状結晶が積み重なるように配列して c 軸が配向する。その際、粒界相を補助とする付随調整機構が働く。同時に、圧力が粒界相を通した原子のやりとりを促進して結晶粒の異方成長を助長し、また、 c 軸配向が進むにつれて、圧縮応力方向への粒界移動が妨げられる効果や弾性率の異方性による c 軸配向粒の優先成長がさらに異方成長を助長する。

(文 献)

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura : J. Appl. Phys., 55(1984), 2083.
- 2) J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee and F.E. Pinkerton : Appl. Phys. Lett., 44(1984), 148.
- 3) J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee and F.E. Pinkerton : J.

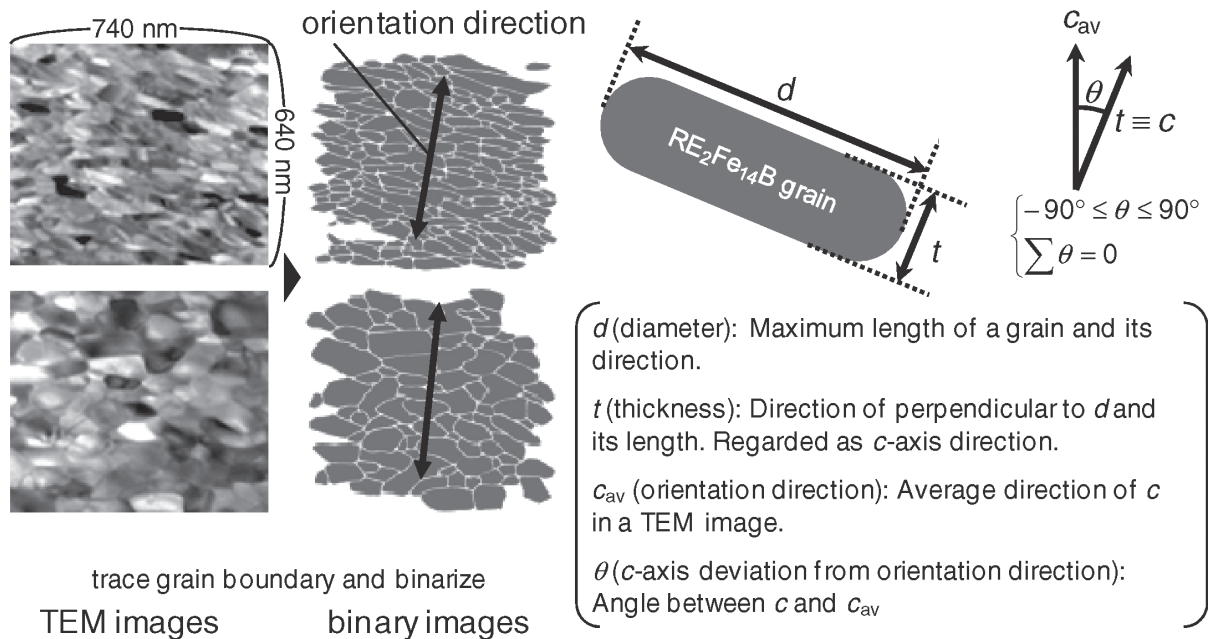


Fig.8. Image analysis procedure of TEM images for diameter, thickness, and c -axis direction of platelet-shaped grains in local areas (740 nm × 640 nm).

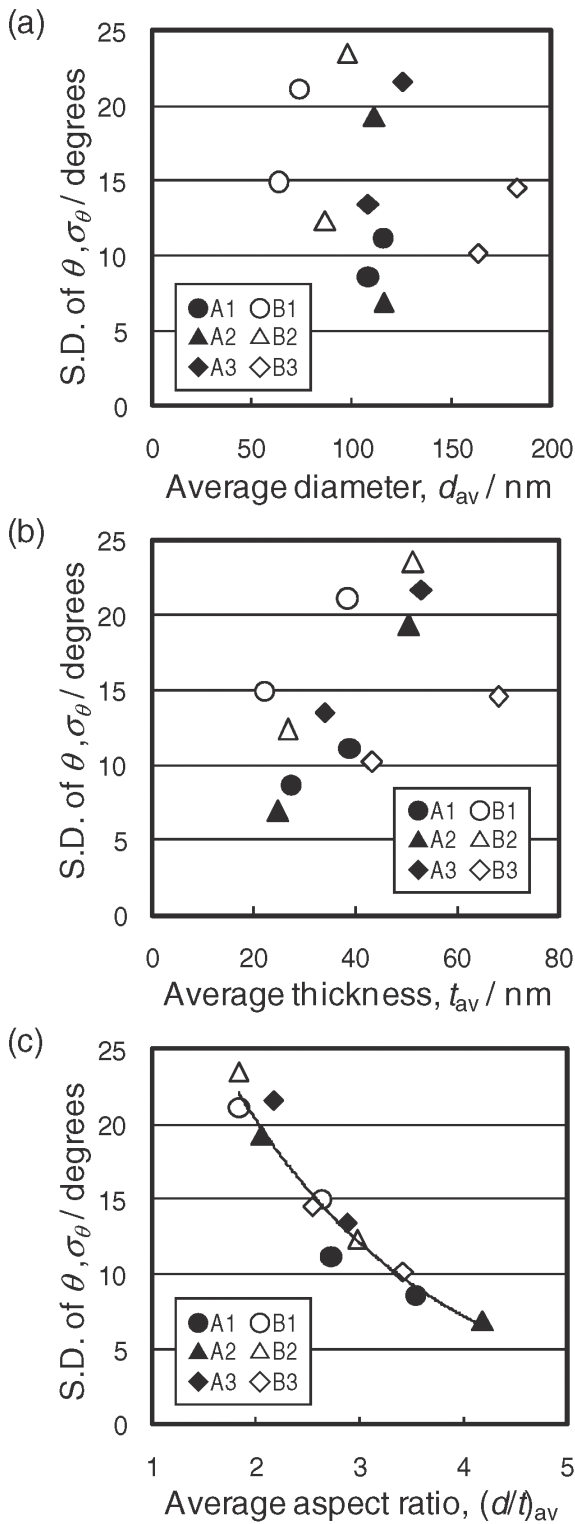


Fig.9. Standard deviation of c -axis direction from orientation direction σ_θ vs. (a) average diameter d_{av} , (b) average thickness t_{av} , and (c) average aspect ratio $(d/t)_{av}$ (the curved line is a guide to the eyes).

Appl. Phys., 55(1984), 2078.

- 4) R. Lee, E. Brewer and N. Schaffel : IEEE Trans. Magn., 21(1985), 1958.
- 5) R.W. Lee : Appl. Phys. Lett., 46(1985), 790.
- 6) R.K. Mishra and R.W. Lee : Appl. Phys. Lett., 48(1986), 733.
- 7) R.K. Mishra : J. Appl. Phys., 62(1987), 967.
- 8) R.K. Mishra, E.G. Brewer and R.W. Lee : J. Appl. Phys., 63(1988), 3528.
- 9) R.K. Mishra, T.-Y. Chu and L.K. Rabenberg : J. Magn. Mater., 84(1990), 88.
- 10) L. Li and C.D. Graham, Jr. : J. Appl. Phys., 67(1990), 4756.
- 11) L. Li and C.D. Graham, Jr. : IEEE Trans. Magn., 28(1992), 2130.
- 12) R.K. Mishra, V. Panchanathan and J.J. Croat : J. Appl. Phys., 73(1993), 6470.
- 13) W. Grünberger, D. Hinz, A. Kirchner, K.-H. Müller and L. Schultz : J. Alloys Compounds, 257(1997), 293.
- 14) W. Grünberger : Proc. 15th Int. Workshop on RE Magnets and Their Appl., vol. I(1998), 333.
- 15) 塩井亮介, 橋野早人, 宮脇寛 : 日本金属学会講演概要, 147(2010), 336.
- 16) 熊野勝基, 永瀬丈嗣, 安田弘行, 加藤龍太郎, 清水治彦 : 日本金属学会講演概要, 147(2010), 336.
- 17) P. Tenaud, A. Chamberod and F. Vanoni : Solid State Commun., 63(1987), 303.
- 18) F. Wakai : Acta Metall. Mater., 42(1994), 1163.
- 19) F. Wakai, N. Kondo, H. Ogawa, T. Nagano and S. Tsunekawa : Materials Science Forum, 243-245(1997), 337.
- 20) Y. Luo et al. : Proc. ISPM, 1(1987), 554.
- 21) Y. Luo and N. Zhang : Proc. 10th Int. Workshop on RE Magnets and Their Appl., vol. II(1989), 275.
- 22) L.H. Lewis, T.R. Thurston, V. Panchanathan, U. Wildgruber and D.O. Welch : J. Appl. Phys., 82(1997), 3430.
- 23) 日置敬子, 高野剛次, 山本隆弘 : 電気製鋼, 79(2008), 119.