

## 技術解説

## Technical Review

## 熱間加工ネオジム磁石の粒界拡散法による高特性化

日置敬子<sup>\*1</sup>, 秋屋貴博<sup>\*2</sup>, 服部 篤<sup>\*3</sup>, Xin TANG<sup>\*4</sup>, Hossein SEPEHRI-AMIN<sup>\*4</sup>,  
大久保忠勝<sup>\*4</sup>, 宝野和博<sup>\*4</sup>

## Improvement of Magnetic Property in Bulk Hot-Deformed Nd-Fe-B Magnets by New Grain Boundary Diffusion Processes

Keiko HIOKI, Takahiro AKIYA, Atsushi HATTORI, Xin TANG,  
Hossein SEPEHRI-AMIN, Tadakatsu OHKUBO and Kazuhiro HONO

## Synopsis

*Applying a grain boundary diffusion process for hot-deformed Nd-Fe-B magnets improves coercivity. However, it also significantly reduces remanence and non-uniformity of the microstructure between the sample surface and its center. To solve these problems, we developed two new grain boundary diffusion processes. The first is conducted under an expansion constraint, which suppresses significant reduction of remanence by controlling the infiltration of the diffusion source into the sample. The second is a two-step grain boundary diffusion process. In the first step, a low-melting-temperature  $Tb_{20}Dy_{10}Nd_{40}Cu_{30}$  alloy is infiltrated into magnets through grain boundaries. This is followed by a second step using  $Nd_{80}Cu_{20}$ . The first step leads to the formation of a rare earth rich intergranular phase and heavy rare earth elements (HRE) rich shell that surrounds  $Nd_2Fe_{14}B$  grains. This results in enhanced coercivity, even though a large concentration gradient appears near the center of the magnet. The second step of  $Nd_{80}Cu_{20}$  diffusion ensures the HRE shell is more uniform throughout the entire sample, leading to an improved squareness factor and slightly improved coercivity.*

## 1. 緒言

ハイブリッド車や電気自動車の駆動モータ用の永久磁石材料として使用されるネオジム磁石<sup>1)</sup>には、高い残留磁束密度、 $\mu_0M_r$  (磁石の強さ) だけでなく、その使用環境に耐えうる高い保磁力、 $\mu_0H_c$  (高温、高反磁界に耐える力) も求められる。このような用途に使用される場合、Dy や Tb といった重希土類元素 (HRE: Heavy Rare Earth element) を 10 wt.% 程度添加し、主相である  $Nd_2Fe_{14}B$  結晶化合物中の Nd の一部を Dy または Tb に

置換し、主相の異方性磁場を高めることにより保磁力を向上させていた<sup>2)</sup>。しかし、HRE は自然存在比が希少であることに加え、産地が中国に偏在しており安定供給面で不安があることや、HRE と Fe の磁気モーメントは反平行であるため、互いの磁気モーメントを打ち消しあいネオジム磁石の残留磁束密度を低下させることなどから、HRE の使用量を低減する試みが行われてきた。

ネオジム磁石の磁気特性は、磁性化合物の固有磁気特性だけで決まる訳ではなく、残留磁束密度や保磁力は合金組成と微細組織により大きく変化する。ネオジム磁石

2021年5月7日 受付

\* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所, 理博(Dr. Sci., Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

\* 2 (株)ダイドー電子, 工博(Dr. Eng., Daido Electronics Co., Ltd.)

\* 3 (株)大同キャスティングス(Daido Castings Co., Ltd.)

\* 4 物質・材料研究機構 元素戦略磁性材料研究拠点, 博士(Ph.D., National Institute of Materials Science, Element Strategy Initiative Center for Magnetic Materials)

は、 $R_2Fe_{14}B$  (RはNd, Pr, Tb, Dyなどの希土類元素)化合物の微細結晶とそれを取り囲むように存在する数nm厚の粒界相と若干の酸化物相から構成されている。残留磁束密度は、磁石相の飽和磁化と体積分率、および結晶の配向度で決定される(残留磁束密度,  $\mu_0 M_r =$  飽和磁化  $\times$  体積分率  $\times$  配向度)。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの場合、飽和磁化は1.6 Tであるが、残留磁束密度が1.5 T程度の磁石は工業生産されており、理論限界値に近い値が得られている。その一方で、保磁力は $R_2Fe_{14}B$ 結晶の異方性磁場が理論限界値と考えられているが、現状はその20%程度しか発現していない。

HREを用いない保磁力の向上手段としては、結晶粒径の微細化や<sup>3)~5)</sup>、粒界相の制御(幅を厚くする、磁化を下げるなど)によって、結晶粒間の磁氣的結合を弱めることが挙げられる<sup>6), 7)</sup>。ネオジム磁石の主流である焼結ネオジム磁石(以下、焼結磁石)では、前者の結晶粒径の微細化が効果的であることは実証されているが<sup>8)</sup>、工業生産性を考慮すると、焼結法において結晶粒を3  $\mu\text{m}$ 以下に微細化することは容易ではなく、そのため、焼結磁石に対しては、次に述べる粒界拡散法<sup>9)</sup>が高保磁力化の主要な手法となっている。

粒界拡散法による特性向上の手法例をFig. 1(a)に示す。HRE (Dy, Tb)-M (M=Cu, Alなど)といったHRE合金をNd, Prなどの軽希土類元素(LRE: Light Rare Earth element)を主体とした焼結磁石の表面に付着させ、およそ900  $^{\circ}\text{C}$ で10時間程度の拡散処理が行われる。拡散熱処理下で、磁石内部の粒界相が液化し、HREが磁石内部に粒界相を通して拡散する。HRE濃度が高くなった液相は化学的に誘引された液層移動により、 $(LRE_2Fe_{14}B)$ の表層部に異方性磁場の高い $(R-HRE)_2Fe_{14}B$ シェル組織を形成する<sup>10)</sup>。この手法では、残留磁束密度の高い $LRE_2Fe_{14}B$ 相の体積分率を極端に下げることなく、磁化反転の起点となりやすい結晶粒表層のみの異方性磁場を高めるため、残留磁束密度の低下を抑制した保磁力向上が可能となる。しかし、HREを試料表面から拡散させるため、試料サイズが大きいほど、組織の均一化は困難になる。

一方で、同じネオジム磁石である熱間加工ネオジム磁石(以下、熱間加工磁石)<sup>11), 12)</sup>に対しては、焼結磁石のような粒界拡散法は積極的に量産適用されていない。熱間加工磁石は、その製造方法に起因して、焼結磁石よりも1/10程度微細な結晶粒を実現することを特徴とし、さまざまな製造条件の制御による結晶粒の微細化や、主に成分組成制御による粒界相状態の適正化によって、高保磁力化などが積極的に行われている<sup>13)</sup>。粒界拡散法

については、焼結磁石と同様の高い温度条件を適用すると、微細な組織が粗大化しやすいという難しさがある<sup>14)</sup>。しかしながら、近年、熱間加工磁石に対しても、粒界拡散法を適用した特性向上の報告が多数なされている。

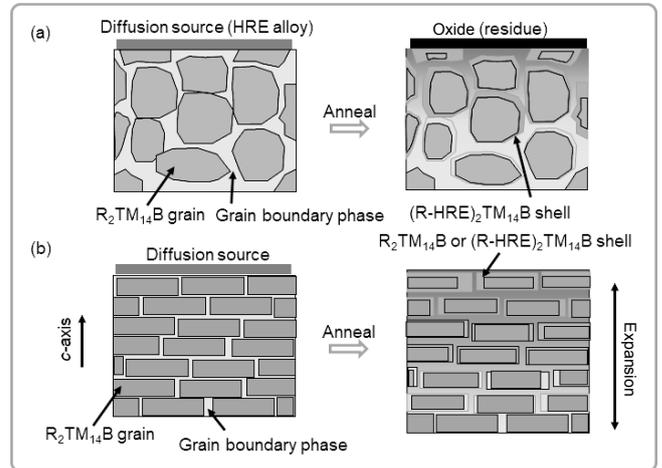


Fig. 1. Schematic model of microstructure for grain boundary diffused sintered Nd-Fe-B magnet and grain boundary diffused hot-deformed Nd-Fe-B magnet.

## 2. 熱間加工磁石への粒界拡散

### 2. 1 熱間加工磁石の保磁力と組織

熱間加工法では、200  $\mu\text{m}$ 程度に粗粉砕した急冷箔帯粉末を原料<sup>11)</sup>とし、冷間プレスで圧粉成形した後に熱間プレス、引き続いて熱間塑性加工することで、直径200~500 nm、厚さ50 nm程度の円盤状の微細なNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B結晶粒子が一方に配向した微細組織を実現することができる<sup>12)</sup>。(結晶粒の厚み方向は、磁化容易軸であるc軸と一致する)この熱間加工磁石の結晶粒径は、一般的な焼結磁石と比較し、一桁程度小さいが、その保磁力は焼結磁石と比較するとその微細な結晶粒径から期待されるほど高くないことが指摘されている<sup>15)</sup>。その要因を調査するため、保磁力に強く影響する因子(結晶粒径、成分組成)を変化させた体系的な試料に対し、磁気特性と微細組織の解析が実施された。その結果、熱間加工磁石では、粒界相の強磁性元素(Fe)比が焼結磁石より高いこと、さらに、保磁力の高い試料ほど、粒界相のFe比が低く、粒界相幅が広いことも明らかとなった<sup>6)</sup>。この結果は、主相粒子間の磁氣的結合を弱め、保磁力を向上させるために、粒界相の磁化を下げるような元素(必ずしもHREの必要はない)

を粒界相に浸透させることが有効であることを示唆した。当時、ネオジム磁石薄膜や HDDR (Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination) 粉末に対しては、このような思想で Nd-Cu などの共晶合金を粒界相に浸透させ、保磁力を改善した例が報告されていた<sup>16), 17)</sup>。

## 2. 2 熱間加工磁石への粒界拡散

Sepehri-Amin らは、Nd-Cu, Nd-Al などの LRE 共晶合金を熱間加工磁石の粒界相に浸透させることで保磁力が大幅に上昇することを見出した<sup>18)</sup>。また、Nd<sub>60</sub>Dy<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub> at.% の HRE-LRE 合金を拡散材とした場合も同様の結果を示した<sup>19)</sup>。低融点合金を拡散材とすることにより、拡散温度を低温化することができるため、熱間加工磁石に対しても熱処理中の粒成長を抑制することが可能となった。保磁力上昇のメカニズムとして、熱間加工磁石に対し低融点合金を拡散材とした場合、共晶合金が磁石表面から内部へ浸透することによって、粒界相の希土類元素比が増加すると同時に結晶粒 c 面側の粒界相幅が広がること<sup>18)</sup>、そして、(LRE<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B) 結晶粒の表層に異方性磁場の高い (LRE-HRE)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B シェル組織が形成されることが確認された<sup>14)</sup>。これらの報告に基づいた、熱間加工磁石への粒界拡散前後の組織の模式図を Fig. 1(b) に示す。

一方で、熱間加工磁石への粒界拡散では、粒界相量の増加による残留磁束密度の顕著な低下が避けられない。Seelam らは、低融点金属ガラスを拡散材として粒界拡散を行い、最大 64 % の試料重量増加を報告した<sup>20)</sup>。このように、低融点拡散材は熱間加工磁石へ容易に浸透する。そこで残留磁束密度低下を抑制するため、秋屋らにより、物理的に試料の膨張を制限し、過剰な粒界相の増大を抑制する拘束法が提案された<sup>21)</sup>。さらに最近では、Liu らにより、拡散材に Fe を合金化することによって、粒界拡散前後の結晶粒の配向状態が維持され、かつ、粒界相の過剰な増加が抑制されるため、膨張拘束を付与しなくても残留磁束密度の低下を抑えつつ保磁力を増大させることが報告された<sup>22)</sup>。しかしながら、焼結磁石と同様に、組織の不均一化が課題として残った。それを解決する手段として、Tang らは、2 段階粒界拡散法<sup>23)</sup>を考案した。次章では、拘束法<sup>21)</sup>と 2 段階粒界拡散法<sup>23)</sup>について詳細を紹介する。

## 3 粒界拡散法による熱間加工磁石の保磁力向上

### 3. 1 共晶合金低温拡散拘束法

秋屋らの開発した拘束法の手順を Fig. 2 に示す<sup>21)</sup>。この手法では、磁石の ab 面に拡散材を塗布後、c 面を模式図のような治具で拘束した上で、熱処理を実施する。治具で試料を所定の高さに拘束することにより、試料の膨張を制御し、拡散材が過剰に試料内部へ浸透するのを抑制している。

一般的な組成 (Nd<sub>12.9</sub>Fe<sub>77.7</sub>Co<sub>3.9</sub>B<sub>5.54</sub>Ga<sub>0.5</sub> at.%) の熱間加工磁石に対し、Nd-Cu の共晶合金 (Nd<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub> at.%) を拡散材として試料に塗布後、650 °C、3 h で熱処理した磁石の磁気特性を Fig. 3 に示す<sup>21)</sup>。粒界拡散前の残留磁束密度および保磁力が、 $\mu_0 M_r = 1.392$  T、 $\mu_0 H_c = 1.40$  T であるのに対し、Nd-Cu の粒界拡散によって、拘束がない場合と拘束法で、磁気特性値は  $\mu_0 M_r = 1.270$  T、 $\mu_0 H_c = 1.97$  T と  $\mu_0 M_r = 1.356$  T、 $\mu_0 H_c = 1.92$  T にそれぞれ変化している。両者とも粒界拡散により保磁力が飛躍的に向上していることが明らかである。しかし、拘束がない場合では残留磁束密度は大幅に低下している。これらの組織を Fig. 4 に示す<sup>21)</sup>。粒界拡散前 (Fig. 4(a)(b)) では、粒界相 (図中の白色部) が不連続であり、各主相粒子の輪郭が不明瞭である。主相粒子同士が接しており、磁氣的結合が強く働いていると推測される。拘束がない場合 (Fig. 4(c)(d)) では、粒界相の断面積率が明らかに増加している。Nd-Cu が主相粒子間によく浸透し、おのおのの主相粒子同士が孤立した微細組織が形成されていることがわかる。一方、拘束法 (Fig. 4(e)(f)) では、粒界相量は粒界拡散前に対し増加しているが、拘束がない場合と比較し、増加が抑制されている。しかし、それにも関わらず保磁力は拘束がない場合に匹敵する値まで向上している。それは、粒界相中の Fe 濃度が Nd-Cu により希釈され、粒界相の磁化が低下することとあいまって、結晶粒同士が磁氣的に分離された微細組織となっているためと考えられる。また、この手法では、試料の膨張を拘束することにより、結晶粒の c 面に応力が加わるため、拘束がない条件と比較し、結晶粒の配向が改善する。

このような手法で粒界拡散時の試料膨張を適切に制御すれば、粒界相量を過剰に増加させることなく、LRE 合金、または HRE-LRE 合金を拡散材とした粒界拡散処理によって熱間加工磁石の高特性化が図れる。ただし、材料の拘束は、実際の量産製造工程においては特殊な工程や製造条件の最適化が必要となる。

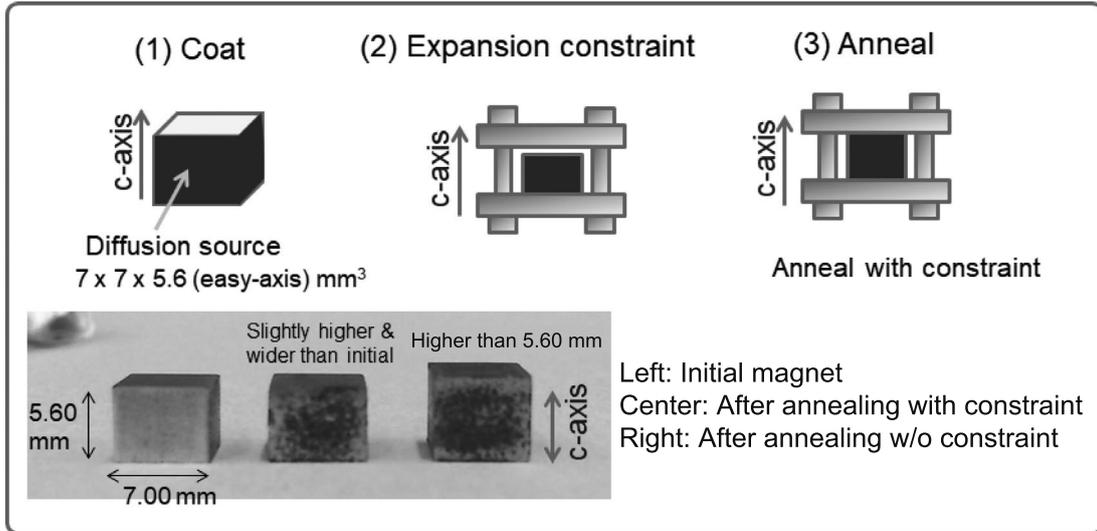


Fig. 2. Grain boundary diffusion method under expansion constraint for hot-deformed magnet.

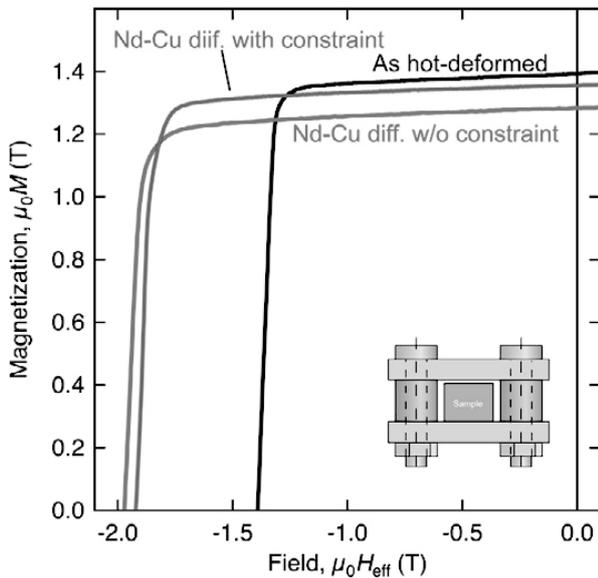


Fig. 3. Demagnetization curves of the original hot-deformed sample and the samples that were diffusion-processed with and without an expansion constraint. The inset schematically shows how the expansion was constrained. Adopted from ref. 21, with permission from Elsevier.

### 3. 2 2段(2 step) 粒界拡散法

粒界拡散法では、試料サイズが大きいほど組織の均一化は困難になる。その解決法の一つとして、2段(2 step)粒界拡散法が考案された<sup>23)</sup>。以降、2 step法と呼ぶ。

粒界拡散処理を施す母材磁石として、成分組成が $\text{Fe}_{77.26}\text{Pr}_{3.06}\text{Nd}_{9.45}\text{Co}_{3.82}\text{Ga}_{0.46}\text{B}_{5.95}$ (at.%)で、 $7 \times 7 \times 5.6$ (c-axis)mm<sup>3</sup>の熱間加工磁石を準備した。また、 $\text{Tb}_{20}\text{Dy}_{10}\text{Nd}_{40}\text{Cu}_{30}$ (at.%) および  $\text{Nd}_{80}\text{Cu}_{20}$ (at.%) の超急

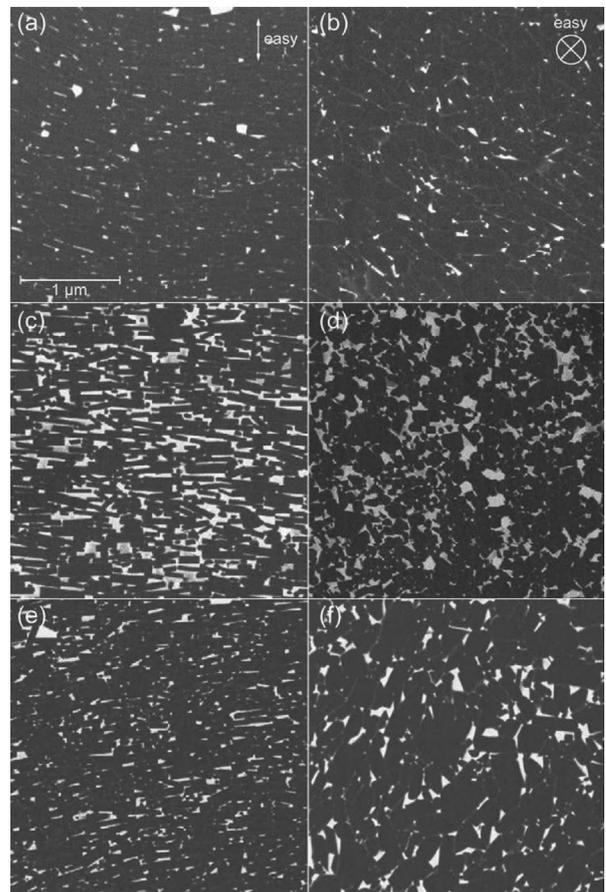


Fig. 4. Backscattered electron images of the original hot-deformed (a, b), diffusion-processed (c, d) and diffusion-processed with an expansion constraint (e, f) samples. The left and the right rows are side views and plan views, respectively. Adopted from ref. 21, with permission from Elsevier.

冷リボンを粉砕し、それらを拡散材とした。まず比較法として、磁石試料のc面(2面)に、12 wt.%の $Tb_{20}Dy_{10}Nd_{40}Cu_{30}$ 粉を塗布した後、750℃で1.5時間、その後650℃で9時間のポストアニールを行った。この通常の粒界拡散法を「1段粒界拡散法(以降1 step法)」と呼ぶ。これに対し、新規に提案する2 step法では、熱間加工磁石の質量に対して10 wt.%の $Tb_{20}Dy_{10}Nd_{40}Cu_{30}$ 粉をc面(2面)に塗布し、750℃で1.5時間熱処理した。その後、拡散材塗布面をわずかに研磨し表面の酸化物や残留した拡散材を除去した後、同じ面に4 wt.%の $Nd_{80}Cu_{20}$ 粉を塗布し、650℃で9時間の熱処理をした。これらの過程をFig. 5(a)に示す<sup>23)</sup>。両サンプルの最終的なサイズは、約 $7 \times 7 \times 6$  (c-axis) mm<sup>3</sup>であった。

1 step法および2 step法を施した試料の減磁曲線をFig. 5(b)に示す。粒界拡散前(As-def.)の試料の保磁力は1.14 Tだが、1 step法(One-step)での粒界拡散後には、残留磁束密度は1.50 Tから1.28 Tに減少し、保磁力は2.38 Tまで向上している。 $\mu_0 H_k / \mu_0 H_c$  ( $\mu_0 H_k$ は磁化が $0.9 \mu_0 M_r$ になるときの $\mu_0 H$ )で定義される減磁曲線の角形性(ここでは、組織の均一性の指標とする。(b)の曲線の直角度を示している)は、1 step法では、0.83である。一方、2 step法では、1回目の粒界拡散後に、保磁力は1.97 Tに向上し、残留磁束密度は1.36 Tに低下している(First-step)。減磁曲線の角形性は0.69で、Fig. 6(b)から明らかなように減磁曲線の角は丸く、組織が均一化していないことが推測される。しかし、 $Nd_{80}Cu_{20}$ を用いた2回目の粒界拡散を施すと、保磁力は2.43 Tに向上し、残留磁束密度は1.29 Tを維持している(Two-step)。加えて、減磁曲線の角形性も0.91と大幅に改善している。

Fig. 5(c)は、1 step法および2 step法で粒界拡散を行った試料の保磁力の温度依存性を示している。図中の $\beta$ は、27~227℃の温度範囲での保磁力の温度係数、式(1)である。 $\beta$ の絶対値が小さいほど、温度上昇による保磁力低下量が低いため、耐熱性に優れていると言える。

$$\beta = \frac{H_{cj}(23^\circ C) - H_{cj}(227^\circ C)}{(23^\circ C - 227^\circ C)} \times \frac{100}{H_{cj}(23^\circ C)} \quad (1)$$

保磁力の温度係数 $\beta$ は、1 step法では $-0.390 \%/^\circ C$ 、2 step法では $-0.396 \%/^\circ C$ である。両者とも、粒界拡散前の $-0.47 \%/^\circ C$ と比較し、改善していることが明らかである。

1 step法および2 step法による粒界拡散を施した試料の表面から中心までのTb, Dy, Nd, CuのEPMAによる元素分布をFig. 6(a)に示す<sup>23)</sup>。HRE元素の濃度は、1

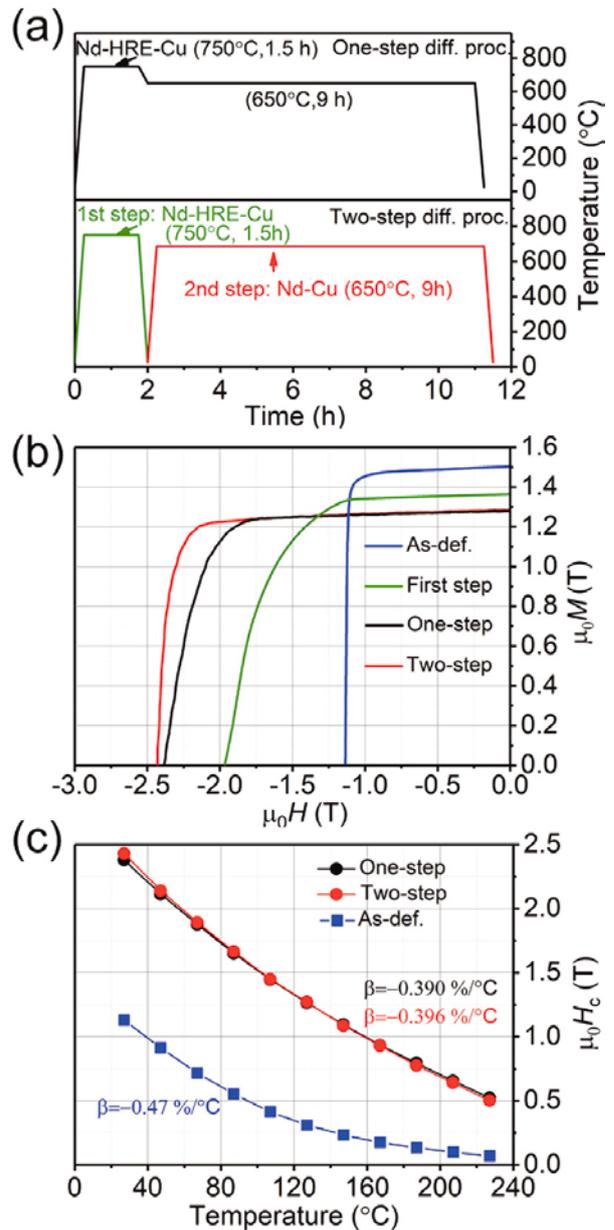


Fig. 5. (a) Schematics of the one-step and two-step diffusion process, (b) demagnetization curves and (c) temperature dependences of coercivities of hot-deformed magnets and diffusion-processed magnets. Adopted from ref. 23, with permission from Elsevier.

step法、2 step法に関わらず、試料表面(表面からの距離1 mm以下)に濃化していることがわかる。試料表面から中心部までの各元素のプロファイルをFig. 6(b)に示す。重希土類元素(Tb, Dy)は、1 step法および2 step法のいずれもほぼ同様の分布を示す。一方で、Nd濃度は、2 step法では試料全域に渡り相対的に高い。Cuの分布はNdと同じ傾向を示す。

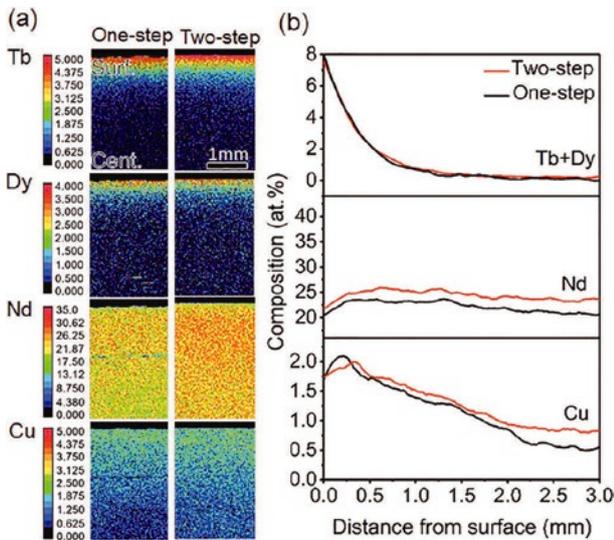


Fig. 6. (a) Electron probe micro analyzer (EPMA) maps of Tb, Dy, Nd, and Cu; and (b) compositional profiles taken from the surface to the center of the one-step and two-step diffusion processed samples. Adopted from ref. 23, with permission from Elsevier.

Fig. 7(a)(b)は、それぞれ1 step 法および2 step 法による粒界拡散を行った試料の表面から0.2, 1.2, 2.7mmの深さのSEM (Scanning Electron Microscope) 像を示している<sup>23)</sup>。図中に挿入された数値は、SEM像のコントラストに基づいて導出した粒界相(図中の白色部)の断面積率である。どちらの試料も、表面から深さ1.2 mmまでほぼ同じ粒界相の断面積率を示すが、試料中心部では、2 step 法は、1 step 法と比較し、粒界相の断面積率が高いことが明らかである。

Fig. 8(a)(b)は、Fig. 7(a)(b)と同等箇所のNd, Dy, TbのSTEM-EDS (Scanning Transmission Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) マップである<sup>23)</sup>。試料表面から0.2 mmの位置では、結晶粒周囲のHREリッチシェルは、1 step 対比、2 stepの方が薄い。一方、深さ1.2 mmでは、1 step 法では明らかにHREシェル部が試料表面より減少しているのに対し、2 step 法ではHREシェルが表面領域と同程度存在する。磁石の中心部では、両試料とも明確なHREシェルは確認されない。

Fig. 9(a)は、表面から中心部にかけての両試料の粒界相の断面積比を示している<sup>23)</sup>。深さ1.7 mmまでは大きな差はないが、それより中心部にかけては、1 step 法と2 step 法の粒界相量の差が広がっている。一方、Fig. 9(b)は、結晶粒表層のHREリッチシェル、(Nd<sub>1</sub>-

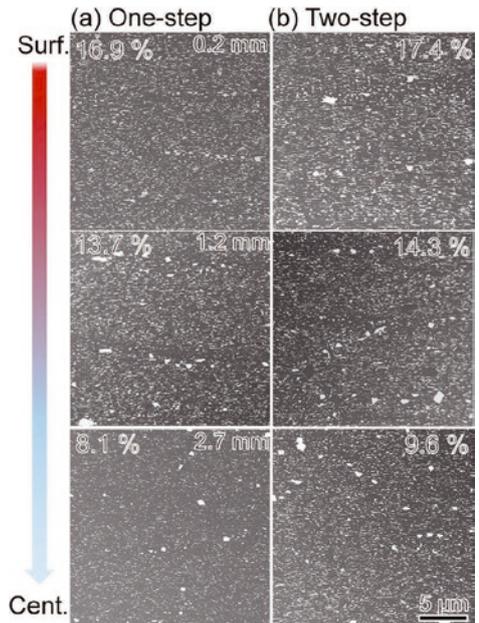


Fig. 7. Low magnification cross-sectional BSE SEM images obtained from a depth of 0.2 mm, 1.2 mm, and 2.7 mm to the surface of (a) the one-step and (b) the two-step diffusion processed samples. Adopted from ref. 23, with permission from Elsevier.

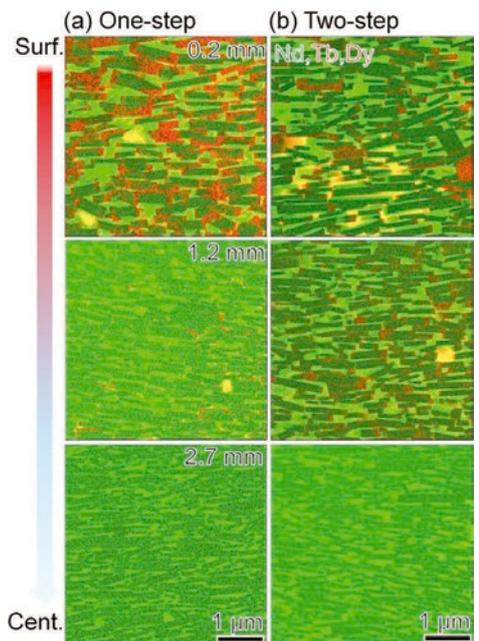


Fig. 8. Low magnification cross-sectional STEM-EDS maps of Nd-Tb-Dy obtained at the 0.2, 1.2 and 2.7 mm depth from the diffusion surface of (a) the one-step and (b) the two-step diffusion processed samples. Adopted from ref. 23, with permission from Elsevier.

$x\text{HRE}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の HRE 濃度  $x$  の磁石の表面から中心部にかけての変化を示している。Fig. 9(b) より、HRE リッチシェル濃度は、2 step 法は 1 step 法と比較し、磁石の中心部に向かってより均一であることがわかる。これは、2 step 法での  $\text{Nd}_{80}\text{Cu}_{20}$  を拡散材とした 2 回目の粒界拡散では、Nd-Cu が HRE を磁石の表面から中心部に運ぶ「キャリア」の役割を果たし、その結果、粒界相の化学的性質と融点に変化し、磁石全体でより均一なシェル組成となったためと考えられる。

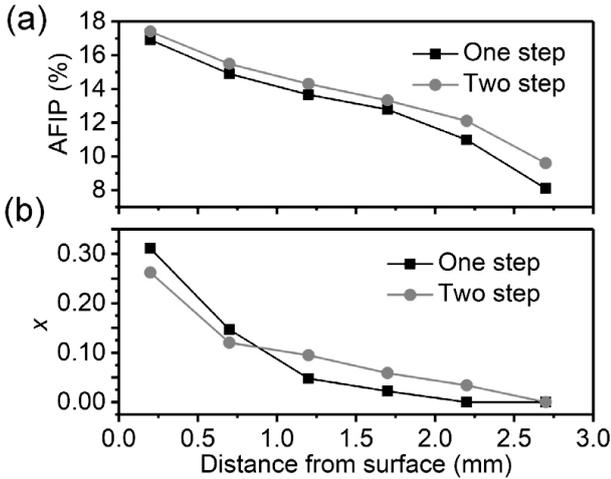


Fig. 9. (a) Areal fraction of the intergranular phase (AFIP), (b)  $x$  of  $(\text{HRE}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  in the HRE-rich shell as a function of depth from the surface towards the center of the one-step and two-step diffusion processed magnets. Adopted from ref. 23, with permission from Elsevier.

Fig. 6 ~ 9 に示した組織解析より、2 step 法は 1 step 法対比、①試料中心へ向けて、HRE リッチシェルの HRE 濃度が高く、試料表面との濃度差が低い、②Nd, Cu を多く含む粒界相の体積分率が高い、という差が明確である。さらに、磁区観察およびマイクロマグネティックシミュレーションにより、①②のような組織差が磁化反転に与える影響を調査し、実験との整合性も確認した<sup>23)</sup>。

また、Fig. 5(b) で示したように、2 step 法は 1 step 法と比較し、粒界相量が高いにも関わらず、両者の残留磁束密度はほぼ同等である。これは、2 step 法では、HRE リッチシェルが薄いながらも均一に分布しているため、1 step 法と比較して、Dy および Tb と Fe との反強磁性結合によるシェル領域での磁化の減少が最小限に抑えられているためと推測している。

## 4. 結言と今後の課題

- 1) 熱間加工磁石への粒界拡散では、Nd-Cu, Nd-Al など、低融点の拡散材が結晶粒界に容易に浸透するため、粒界相比率が増加するのに従い、残留磁束密度は低下する。この課題解決のため、試料の膨張が生じる方向を拘束することにより、過剰な拡散材の浸透を抑制し、残留磁束密度の低下を抑制しつつ保磁力を向上させることが可能となった。
- 2) 粒界拡散後の組織の均一化を目的とし、2 step 法を開発した。この手法では、HRE を含む拡散材で 1 回目の粒界拡散(高温、短時間)を施し、続けて Nd-Cu などの低融点 LRE 合金による粒界拡散(低温、長時間)を施す。この手法により、磁石の保磁力だけでなく、減磁曲線の角形性も向上した。
- 3) 2 step 法では、Nd-Cu を拡散材とした 2 回目の粒界拡散により、試料中心まで Nd, Cu 比が高い粒界相を形成することが可能となった。これにより、組織の均一性が向上し、厚い磁石においても、磁石表面から中心への保磁力勾配が減少した。
- 4) HRE (Dy, Tb) の試料表面から中心部へのマクロな分布は、1 step 法と 2 step 法で差は確認されなかった。しかし、結晶粒表層のシェル構造部に着目すると、2 step 法では、試料全体にわたってシェル構造部の HRE 比の均一性が向上した。さらに 2 step 法では、Nd-Cu をキャリアとした 2 回目の粒界拡散により、試料表層に過剰に HRE 比が高く、厚いシェル構造を形成しないため、1 step 法よりも粒界相量が増加したのにも関わらず、残留磁束密度が低下しないと考えられる。
- 5) 2 step 法により、厚い試料への粒界拡散法による高特特性化が可能となった。さらなる高特特性化のため、拘束法を組み合わせることも可能と考えられる。
- 6) 今後は、シェル構造の組成や微細組織の最適化を行い、さらなる高特特性化を目指す。

### (文献)

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: J. Appl. Phys., 55(1984), 2083.
- 2) 佐川真人, 広沢哲, 山本日登志, 松浦裕, 藤村節夫: 固体物理, 21(1986), 37.
- 3) K. Hioki, A. Hattori and T. Iriyama: J. Magn. Soc. Jpn, 38(2014), 79.

- 4) J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, T. Schrefl and K. Hono: *Acta Mater.*, **82** (2015), 336.
- 5) T. Weizhong, Z. Shouzheng and H. Bing: *J. Magn. Magn. Mater.*, **94**(1991), 67.
- 6) J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, T. Schrefl and K. Hono: *Acta Mater.*, **61** (2013), 5387.
- 7) T. T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Takada, T. Sato, A. Kato, Y. Kaneko and K. Hono: *Scr. Mater.*, **113** (2016), 1, 218.
- 8) 宇根康裕, 佐川真人: *日本金属学会誌*, **76**(2012), 12.
- 9) K. Hirota, H. Nakamura, T. Minowa and M. Honshima: *IEEE Trans. Mag.*, **42**(2006), 10, 2909.
- 10) T. H. Kim, T. T. Sasaki, T. Koyama, Y. Fujikawa, M. Miwa, Y. Enokido, T. Ohkubo and K. Hono: *Scr. Mater.*, **178**(2020), 433.
- 11) J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee and F. E. Pinkerton: *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 6, 2078.
- 12) R. W. Lee: *Appl. Phys. Lett.*, **46**(1985), 8, 790.
- 13) K. Hioki: *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **22**(2021), 1, 72.
- 14) L. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, M. Yano, A. Kato, N. Sakuma, T. Shoji and K. Hono: *Scr. Mater.*, **129**(2017), 1, 44.
- 15) K. Hono, H. Sepehri-Amin: *Scr. Mater.*, **67**(2012), 6, 530.
- 16) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirose and K. Hono: *Scripta Mater.*, **63**(2010), 11, 1124.
- 17) W. B. Cui, Y. K. Takahashi and K. Hono: *Acta Mater.*, **59**(2011), 20, 7768.
- 18) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, S. Nagashima, M. Yano, T. Shoji, A. Kato, T. Schrefl and K. Hono: *Acta Mater.*, **61** (2013), 6622.
- 19) H. Sepehri-Amin, J. Liu, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori and K. Hono: *Scr. Mater.*, **69**(2013), 647.
- 20) U. M. R. Seelam, L. Liu, T. Akiya, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, N. Sakuma, M. Yano, A. Kato and K. Hono: *J. Magn. Magn. Mater.*, **412**(2016), 15, 234.
- 21) T. Akiya, J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori and K. Hono: *Scr. Mater.*, **81** (2014), 48.
- 22) L. Liu, H. Sepehri-Amin, T. T. Sasaki, T. Ohkubo, M. Yano, N. Sakuma, A. Kato, T. Shoji and K. Hono: *AIP Adv.*, **8**(2018), 056205.
- 23) X. Tang, J. Li, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori and K. Hono: *Acta Mater.*, **203** (2021), 116479.



日置敬子



秋屋貴博



服部 篤



Xin Tang

Hossein  
Sepehri-Amin

大久保忠勝



宝野和博