

氏名	Xin Tang
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第 8497 号
学位授与年月日	平成 30年 3月 23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理工質科学研究科
学位論文題目	Development of High Performance RE-Fe-B Hot-deformed Magnets (RE-Fe-B 系熱間加工磁石の高性能化に関する研究)

主査	筑波大学教授（連係大学院）	Ph.D.	宝野 和博
副査	筑波大学教授（連係大学院）	博士（工学）	三谷 誠司
副査	筑波大学教授（連係大学院）	理学博士	関口 隆史
副査	筑波大学教授	博士（工学）	柳原 英人

論文の要旨

Nd-Fe-B 系焼結磁石はフェライト磁石の 10 倍以上の最大エネルギー積を示すことから、高磁束・小型軽量化が必要とされる多くの電子機器で使われている。近年はハイブリッド・電気自動車用駆動モーターと発電機のローター用磁石としての応用が急速に伸びているが、これらの用途では 200°C 程度の動作温度でも減磁しないよう、Nd の一部を Dy で置換した(Nd,Dy)-Fe-B 高保磁力磁石が使われている。しかしながら、Dy は地殻上の存在比率が Nd の 10%程度と希少な資源である上に、経済的に採鉱可能な資源がほとんど中国に偏在していることから、安定供給にリスクを抱えている希少金属である。よって、Dy のような重希土類元素を使わずに同等の特性を出せる Nd-Fe-B 磁石の開発が必要とされており、さらには Nd をより資源的に豊富な軽希土類元素と置換し、Nd の使用量をも削減した高特性磁石の開発が将来的には必要になると考えられている。

理想的な整合回転粒子の保磁力は異方性磁界が物理限界となるが、実際には構造敏感な特性で、磁石材料の微細構造によって大きく変化する。実用磁石で保磁力を得るためには磁壁のピニングを得るために多結晶である必要があり、それらの磁気的な結合状態と結晶粒径や粒界部分の欠陥の存在により磁化反転メカニズムと保磁力は大きく変化する。Nd-Fe-B 焼結磁石の保磁力は結晶粒径に大きく依存し、粒径の微細化に伴い向上することは長年の研究により知られていたが、Nd-Fe-B 焼結磁石の微細化限界は工業的には 3 μm 程度、実験室レベルでも 1 μm 程度である。一方、等方性ナノ結晶組織を持つ液体急冷粉を熱間プレス後、75%程度の大きな変形歪みで熱間加工して得られる熱間加工磁石では、扁平な Nd₂Fe₁₄B サブミクロン結晶が強く(001)方向に配向した

超微結晶組織が得られる。結晶粒径が一般の焼結磁石の 1/20 程度であることから、保磁力は焼結磁石比で高くなり、隣接する結晶粒からの反磁界が低下するために保磁力の温度依存性が改善されるという特徴がある。このような熱間加工磁石の特性をさらに改善するためには、現行の工業プロセスで避けることのできない非配向粒子の発生を抑制し、残留磁化を向上させ、さらに粒間交換結合の分断による保磁力の向上が必要である。また Nd 使用量削減のために $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の Nd を Ce で一部置換した磁石の高特性化も省希少資源型永久磁石として重要である。

このような背景から審査対象論文は RE-Fe-B 系熱間加工磁石の合金組成・プロセスの最適化により従来の特性を超える熱間加工磁石の開発とその学術基盤の確立を目指した。本論文は全 7 章で構成されている。第 1 章では本研究が必要とされる社会的背景とそれを解決するための技術的背景を過去の文献を引用しつつ記述した。第 2 章は本研究で使用した実験手法の記述である。第 3 章は同一合金で液体急冷速度を変化させることによりナノ結晶・アモルファス状態のリボンを作製し、それらを原料として作製した熱間加工磁石の特性の差異を詳細な微細組織解析の結果に基づいて議論した。アモルファス前駆体から作製された熱間加工磁石は、1.40T の保磁力を示し、これはナノ結晶粉末から処理された試料の保磁力 1.28T よりも高い。ところが、これらの磁石の平均結晶粒径は、アモルファス前駆体から処理された試料の方が大きく、焼結磁石の保磁力の結晶粒径依存性から予想される結果とは異なっていた。収差補正走査透過型電子顕微鏡(STEM)による詳細な微細構造解析により、アモルファス前駆体から加工された高温変形磁石では粒界相の Nd + Pr 濃度が高くなり、磁壁移動に対してより強いピン止め力が作用して保磁力が向上したと結論づけた。第 4 章では熱間加工磁石の残留磁化を極限まで高めるために、一般の熱間加工磁石に含まれる非配向結晶領域の発生を制御する方法を検討した。Nd と Cu の微量添加により液体急冷で発生するナノ結晶を均一微細化できるとの過去の文献に基づき、 $\text{Nd}_{12.8}\text{Fe}_{76.7}\text{Co}_{4.5}\text{B}_{5.5}\text{Ga}_{0.5}$ 母合金に 0.2at.%Nb, 0.2at.%Cu を微量添加した合金の液体急冷薄帯を作製し、0.2at.%Nb 添加によりほぼ完全に表面結晶化領域を除去できることを見出した。この原料から作製された熱間加工磁石には非配向結晶領域が存在せず、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶の配向が改善したために $\mu_0 H_c \sim 1.04 \text{ T}$ で $\mu_0 M_r \sim 1.54 \text{ T}$ という良好な残留磁化が得られた。第 5 章では Nd よりも資源が豊富な Ce を用いた Ce-Fe-B 系熱間加工磁石を $\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$ 共晶合金で粒界浸透させることにより保磁力を発現させた試料の STEM/EDS による微細組織解析の結果を詳細に報告した。Ce-Fe-B 系熱間加工磁石では保磁力がゼロなのに対して、 $\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$ 共晶合金を粒界浸透させることにより 0.7 T の保磁力が発現した理由を解明している。Ce-Fe-B 系は Nd-Fe-B 系と異なり、結晶粒界に Ce リッチ相が形成されず粒間が強く交換結合した結果、保磁力が発現しないのに対し、 $\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$ 合金を浸透した熱間加工磁石では粒界に Nd リッチ相が形成し、これが磁壁のピンニングサイトとなり保磁力が発現したと解釈できる。第 6 章は Nd-Fe-B 系熱間加工磁石の Nd の一部を Ce で置換した $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_{13.4}\text{Fe}_{76.3}\text{Co}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{B}_{5.3}$ ならびに $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_{13.4}\text{Fe}_{80.8}\text{Ga}_{0.5}\text{B}_{5.3}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 合金で熱間加工磁石を作製し、残留磁化と保磁力の x 依存性を調べた。 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の異方性磁界ならびにキュリー点は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ よりも低いために Ce 置換により保磁力、残留磁化ともに単調に減少するという予想に反し、保磁力、残留磁化ともに $x=0.1$ で最大となった。この磁化、保磁力の増大効果は Fe を一部 Co で置換した合金でのみ観察される現象であることも明らかになった。 $(\text{Nd}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_{13.4}\text{Fe}_{76.3}\text{Co}_{4.5}\text{B}_{5.3}\text{Ga}_{0.5}$ 組成の熱間加工磁石で $\mu_0 H_c = 1.45 \text{ T}$, $\mu_0 M_r = 1.50 \text{ T}$ という Nd-Fe-B 系よりも優れた磁石特性、また Ce 置換磁石としてこれまでの最高の特性の磁石が得られた。

第7章は本論文の要約と熱間加工磁石の将来展望を述べている。

審査の要旨

〔批評〕

本論文は、焼結磁石に比べて高い保磁力と良好な保磁力の温度依存性が得られる Nd-Fe-B 系熱間加工磁石のさらなる高特性化を目指して(1)液体急冷薄帯製造時の急冷速度に依存する前駆体構造、つまりアモルファス状態とナノ結晶状態の薄帯から熱間加工磁石を製造すると、アモルファス状態からの熱間加工磁石でより優れた磁石特性がえられることを微細構造から説明した、(2)熱間加工磁石の残留磁化向上のために非配向結晶領域を除去する合金組成の開発、(3) Ce-Fe-B 系熱間加工磁石に Nd-Cu 合金を浸透させ保磁力が発現するメカニズム解明、(4) $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{-(Fe,Co)-B}$ 系熱間加工磁石で Ce 置換量 $x=0.1$ で磁石特性が改善されることを発見し、熱間加工磁石の特性向上ならびに省 Nd 技術に大きく貢献する実験結果を報告しており、その工学的価値が高いだけでなく、精緻な微細構造解析に基づいた現象の説明にも踏み込んでおりその学術的価値も高い。

〔最終試験結果〕

平成 30 年 2 月 8 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。