

研究論文

Nd-Fe-B 磁石用プロトタイプ熱力学データベースの構築

阿部 太一^{1*}, 森下 政夫², Ying CHEN³, Arkapol SAENGDEEJING³, 橋本 清¹,
小林 能直⁴, 大沼 郁雄¹, 小山 敏幸⁵, 広沢 哲¹

¹ 独立行政法人物質・材料研究機構磁性材料戦略研究センター (ESICMM), 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1.

² 兵庫県立大学工学部, 〒671-2280 姫路市書写 2167.

³ 東北大学工学部, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3.

⁴ 東京工業大学科学技術創製研究院, 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1.

⁵ 名古屋大学大学院工学研究科, 〒464-8603 名古屋市千草区不老町.

Development of a Prototype Thermodynamic Database for Nd-Fe-B Permanent Magnets

Taichi ABE^{1*}, Masao MORISHITA², Ying CHEN³, Arkapol SAENGDEEJING³, Kiyoshi HASHIMOTO¹,
Yoshinao KOBAYASHI⁴, Ikuo OHNUMA¹, Toshiyuki KOYAMA⁵ and Satoshi HIROSAWA¹

¹ Elements Strategy Initiative Center for Magnet Materials (ESICMM), National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan.

² School of Engineering and Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2167 Shosha, Himeji 671-2280, Japan.

³ School of Engineering, Tohoku University, 6-3 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan.

⁴ Dept. Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan.

⁵ Nagoya University, Graduate School of Engineering, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan.

Received July 19, 2021; Revised August 11, 2021; Accepted August 18, 2021

ABSTRACT

For the Nd-Fe-B permanent magnets, a prototype thermodynamic database of the 8-element system (Nd, Fe, B, Al, Co, Cu, Dy, Ga) was constructed based on literature data and assessed parameters in the present work. The magnetic excess Gibbs energy of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compound was reassessed using thoroughly measured heat capacity data. The Dy-Nd binary system was reassessed based on formation energies estimated from *ab initio* calculations. The constructed database was applied successfully for estimations of phase equilibria during the grain boundary diffusion processes (GBDP) and the reactions in the hydrogenation decomposition desorption recombination (HDDR) processes.

KEY WORDS

thermodynamic database, Gibbs energy, phase equilibria, metastable states

1 緒 言

1984年にSagawaら¹⁾により $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物を主相とする希土類永久磁石が報告され、その高い磁化と磁気異方性からこれまでに多くの研究が精力的に行われてきた²⁻⁷⁾。Nd-Fe-B系永久磁石は、電気自動車、携帯電話、電子機器など、私たちの生活に欠かせない機器に広く使用されているが、高い磁気特性を持つ永久磁石の創製のためには、そのマイクロ組織を精密に作りこむ必要がある。現在、提案されている最適なマイクロ組織⁸⁾をFig. 1に示す。このマイクロ組織は、マイクロメー

トルサイズの結晶粒からなる $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物が薄い非磁性粒界相で被覆されている構造となっている。Sasakiら^{9,10)}は、Nd-Fe-B系焼結磁石のマイクロ組織を詳細に観察し、主相の周りには多様な粒界相が存在していることを明らかにした。これらのマイクロ組織を構成する多様な相とその形態は、磁石の化学組成や焼結条件などの作成条件に強く依存しているため、主相と粒界相の相平衡に関する熱力学的知見は、Nd-Fe-B系焼結磁石のさらなる磁気特性の向上に不可欠である。しかし、Nd-Fe-B三元系と関連する合金系の状態図に関する情報は限られている。Matsuuraら¹¹⁾は1985年に、B濃度が55 at%以下のNd-Fe-B三元系の最初の等温状態図を発表している。その後、その状態図にはいくつかの修正が加えられて

* Corresponding author, E-mail: abe.taichi@nims.go.jp

本論文のオリジナルの論文は“Science and Technology of Advanced Materials (STAM)”, Vol. 22, No. 1, pp. 557-570に掲載済みである。

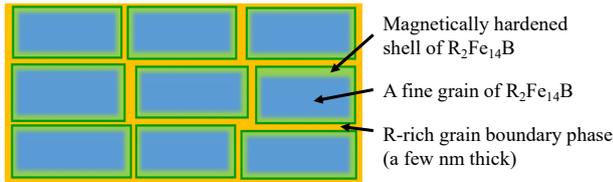


Fig. 1 The proposed optimal microstructure of the Nd-Fe-B permanent magnets where the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase (blue) is covered with a non-magnetic thin grain boundary phase (yellow).

いる^{12,13}). この永久磁石材料に関する研究分野は、これまで強い関心を集めてきたが、マイクロ組織の特徴を理解し、製造プロセスを設計するために必要な相平衡・熱力学にはあまり焦点が当てられていない。しかし、これまでの経験的な実験データの積み重ねだけでは、近年の先端磁石材料における複雑なマイクロ組織形成を十分に説明することはできないことから、これからの材料開発に限界があることは明らかである。

Nd-Fe-B 合金の異方性バルク永久磁石を作るには、粉末焼結¹⁾、急凝固固材の熱間加工^{14,15)}、水素化-不均化-脱水素-再結合 (Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination, HDDR) プロセス¹⁶⁾の3つの製造方法がある。これらのうち、主な製造方法は粉末焼結であり、共晶温度以上で生成する多成分からなる液相を用いた液相焼結後、固相線温度近傍で調質熱処理を行う。したがって、母相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と液相の間の相平衡がマイクロ組織形成に重要な影響を与えている。原料粉末製造のための出発合金は、粗大な αFe 相の生成を避けるため、ストリップキャストと呼ばれる急速凝固プロセスが用いられている¹⁷⁾。この場合、液相からの αFe 相の晶出などの動的過程¹⁸⁾の解析も重要となる。2つ目の製造方法は、急速凝固・熱間加工である。メルトスパン法により微細な主相粒子を作製し、1000 K でホットプレス・熱間加工を行う。このプロセスにおいては液相が生成することで、熱間加工時に微細な主相粒子が整列したマイクロ組織が形成される。HDDR プロセスでは、Nd-Fe-B 合金粉末を 990 K で水素ガスと反応させることで、Fe, Fe_2B , NdH_2 のナノサイズの粒子が生成し、その後、水素を取り除くことで、サブミクロンサイズの $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粉末が再形成される。このプロセスでは、中間段階で水素を加えた Nd-Fe-B-H 系における平衡が重要となる。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ 相の水素化固溶体と不均化状態の間の平衡は、Co などの少量の添加物の添加や水素分圧によって制御される。したがって、これらの元素を含む多成分系の相平衡に関する知見は、HDDR プロセスの改善に必要である。これらの製造過程を解析し、理想的なマイクロ組織へ制御するためには、熱力学データや関連する全ての相の Gibbs エネルギー、相平衡、相変態のダイナミクスに関する知見が必要となる。

市販の Nd-Fe-B 磁石は三元系 Nd-Fe-B ではなく、Nd, Fe, B, Dy, Cu, Ga, Al, O などの多くの元素を含む多成分系である^{9,19)}。たとえば、保磁力を向上させるために Dy, Cu, Ga が微量に添加されている。また、少量の Al も保磁力を向上させることが知られている。酸素は不可避の不純物であ

り、様々な酸化相を形態し保磁力に影響を与える重要な要因であると考えられている^{20,21)}。これまでの相平衡・状態図に関する知見の多くは3元系までであり、磁石におけるミクロ組織形成を理解するには不十分である。さらに、最近では、焼結磁石や熱間加工磁石などの高密度化された磁石の表面に、比較的低温で粒界拡散や液相浸透により元素を添加し、粒界周辺の化学組成を変化させる「粒界拡散法」²²⁾や「共晶拡散法 (または粒界浸透法)」²³⁾と呼ばれる技術が開発されている。これらのプロセスにおいて、主相組成に大きな影響を与えずに保磁力を高めるためのマイクロ組織形成の制御と理解が必要となる。すなわち、これらのプロセスでは、加工温度や拡散させる元素の種類や合金組成などのプロセスパラメータを設計するために、粒界付近の局所平衡を理解する必要がある。

相平衡の解析には、第一原理/CALPHAD (CALculations of PHase Diagrams) 法と呼ばれる複合的な計算手法^{24,25)}が広く用いられている。我々は以前、酸素を含む Nd 系のデータベースを構築し、Nd-Fe-B-Cu-O 系の相平衡における酸素の振る舞いを検討した²⁶⁾。このデータベースでは上述の5元系に限定されていた。これは、酸素を含む液相を2副格子イオン溶体モデルにより多元系のギブスエネルギーを記述することが困難であったことが主な理由である^{27,28)}。市販の磁石に含まれる元素の数を考えると、5元系のデータベースでは Nd-Fe-B 永久磁石の相平衡を推定するには十分ではないが、実用磁石に適用可能な熱力学データベースを構築するためにはいくつかの問題がある。最も困難な点は、ランタノイド元素を含む系の熱力学データが限られていることである。たとえば、1936年に出版された最初の二元系状態図集²⁹⁾では、Nd を含む二元系は含まれていない。最新の状態図集³⁰⁾でも、掲載されているのは、1960年代頃までに測定された熱力学データに基づく部分的な状態図がほとんどである³¹⁾。さらに、ランタノイド元素を含む三元系では、利用可能な熱力学情報は限られている。3.2節で述べるように、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の熱力学量の測定はほとんどされていない。さらに、Nd-Fe-B 系磁石には、Cu, Dy, Ga, Al などの様々な微量元素が含まれており、これらの元素の含有量は組成全体では微量であるが、低温熱処理時に粒界や特定の相や領域に濃化したり化合物を形成する。そのため、粒界におけるこれら微量添加元素を考慮した相平衡が重要となる。本研究では、ランタノイド元素を含むより幅広い組成や合金系を取り扱うために、プロトタイプ熱力学データベースの構築を行った。このデータベースで対象とするのは、8つの主要元素 (Fe, Nd, B, Dy, Co, Al, Cu, Ga) である。さらに、ここで構築したデータベースを用いて、相平衡計算が Nd-Fe-B 系永久磁石の実際のプロセスを理解するための有効なツールであることを示すことを目的とした。

2 熱力学モデル

2.1 溶体相と金属間化合物相の Gibbs エネルギー

面心立方格子 (fcc), 体心立方格子 (bcc), 稠密六方格

子 (hcp), 二重稠密六方格子 (dhcp) を持つ各固溶体相, 液相の Gibbs エネルギーは, 置換型溶体モデル^{24,25)}により記述した. この時の溶体相 ϕ の原子 1 モル当たりの Gibbs エネルギーは次式で与えられる.

$$G_m^\phi = \sum x_i^\phi G_i^\phi + RT \sum x_i^\phi \ln x_i^\phi + {}^\epsilon G_m^\phi \quad (1)$$

ここで, G_i^ϕ , ${}^\epsilon G_m^\phi$, x_i^ϕ , R はそれぞれ, 純元素 i のからなる ϕ 相の Gibbs エネルギー, 過剰 Gibbs エネルギー, i のモル分率, 気体定数である. 純元素 i の Gibbs エネルギーには, SGTE-Pure データベース Ver. 5.0 を用いた^{32,33)}. 右辺第三項の過剰 Gibbs エネルギー濃度依存性は, Redlich-Kister 級数³⁴⁾を用いて次式で与えられる.

$${}^\epsilon G_m^\phi = x_i x_j \sum_{n=0}^N L_{i,j}^\phi (x_i - x_j)^n \quad (2)$$

さらに, 式 (2) 中のパラメーター $L_{i,j}^\phi$ は温度依存性を持ち, $L_{i,j}^\phi = {}^n A^\phi + {}^n B^\phi T$ と記述される. ここで ${}^n A^\phi$ と ${}^n B^\phi$ は定数であり, 実験データを最もよく再現できるように熱力学解析において最適化されている.

本データベースでは多くの金属間化合物を定比化合物として扱っている. この場合, 定比化合物 $A_p B_q (p+q=1)$ の原子 1 モル当たりの Gibbs エネルギーは, 次式で与えられる.

$$G_m^{A_p B_q} = a + bT + p G_A^0 + q G_B^0 \quad (3)$$

ここで, a および b は定数である. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相などの不定比化合物の Gibbs エネルギーには, 同一副格子上の元素の混合を考慮したモデルを用いておりこの点は後述する.

2.2 磁気過剰 Gibbs エネルギー

CALPHAD 法による熱力学解析では, 磁気転移に伴う過剰比熱は Inden モデルにより与えられている^{35,36)}. 現在は, Hillert と Jarl³⁷⁾ によって与えられた Inden モデルの対数項を級数展開した形式が CALPHAD 法による熱力学解析において広く使用されている. この場合, 1 気圧下における常磁性状態の磁気比熱 C_p^{Para} と強磁性状態の磁気比熱は C_p^{Ferro} 次式で与えられる.

$$\begin{aligned} C_p^{\text{Ferro}} &= 2K^{\text{Ferro}} R \left(\tau^n + \frac{\tau^{3n}}{3} + \frac{\tau^{5n}}{5} \right) \\ C_p^{\text{Para}} &= 2K^{\text{Para}} R \left(\tau^{-m} + \frac{\tau^{-3m}}{3} + \frac{\tau^{-5m}}{5} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

ここで, K^{Ferro} と K^{Para} は定数, τ は $\tau = T/T_c$ 定義されるキュリー温度 T_c で規格化された温度である. 式中の指数 m と n は, Inden により経験的にそれぞれ 5, 3 と与えられている. Inden モデルによる磁気過剰 Gibbs エネルギー G_m^{Mag} は次式で与えられる.

$$G_m^{\text{Mag}} = RT \ln(\beta + 1)g(\tau) \quad (5)$$

ここでは, β は熱力学磁気モーメント, $g(\tau)$ は温度依存項で磁気転移温度以下 ($\tau < 1$) では, 式 (6) で与えられる.

$$g(\tau) = 1 - \frac{\frac{79}{140f}\tau^{-1} + \frac{474}{497}\left(\frac{1}{f}-1\right)\left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600}\right)}{\frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975}\left(\frac{1}{f}-1\right)} \quad (6)$$

$\tau > 1$ の場合には,

$$g(\tau) = -\frac{\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500}}{\frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975}\left(\frac{1}{f}-1\right)} \quad (7)$$

これらの式 (6) と (7) 中の f は定数であり, 磁気過剰エンタルピーの比として次式で与えられている.

$$f \equiv \frac{\int_{T_c}^{\infty} C_p^{\text{Para}} dT}{\int_0^{T_c} C_p^{\text{Ferro}} dT} \quad (8)$$

この値は, Inden³⁵⁾ により経験的に, bcc 相では $f=0.4$, その他のすべての相では $f=0.28$ とされている.

2.3 第一原理計算

ランタノイドを含む合金系の多くは, 相平衡や熱力学量などの実験データが限られていることから, 本研究では第一原理計算を用いて Dy-Nd 系の相のギブスエネルギーの推定を行った. 0 K における電子状態計算には Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)³⁸⁾ を用いた. 電子-イオン相互作用の記述には Projector Augmented Wave (PAW) 法, 交換相関相互作用には Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) の一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) を用いた. 希土類元素の PAW ポテンシャルにおいては, f 電子を持つため部分的にコアに凍結された状態に保たれている. また, 全ての計算でスピン分極を考慮している. ここで用いた電子状態計算の詳細に関しては文献^{39,40)} に詳しい. さらに, クラスタ展開法 (Cluster Expansion Method, CEM)⁴¹⁾ を用いて系のエネルギー E^n を式 (9) で記述することで, 原子がランダム混合した場合の基底状態の推定を行った.

$$E^n = \sum_{\alpha} J_{\alpha} \sigma_{\alpha} \quad (9)$$

ここで, J_{α} はクラスタ α の有効クラスタ相互作用 (Effective Cluster Interaction, ECI) である. σ_{α} は相関関数と呼ばれ, 原子の配列を表しており, 規則構造については一義的に決定することができる. 一連の規則構造に対して, 第一原理計算を用いて求めた内部エネルギーから, 逆行列計算によって J_{α} を得ることができる. さらに, 得られた J_{α} から式 (9) を用いて系のさまざまな原子配置のエネルギーを推定することができる. そのためクラスタ展開法により得られた規則構造のエネルギーを電子状態計算から得られたエネルギーと比較することで, 最適化された ECI を得ることができる. それにより他の多くの構造のエネルギーを予測することができる. この場合, 任意の結晶構造 α の生成エネルギー $\Delta_f E^{\alpha}$ は, 式 (10) で与えられる.

$$\Delta_f E^{\alpha} = E_0^{\alpha} - \sum_i x_i E_0^i \quad (10)$$

E_0^α は電子状態計算による α のエネルギー, x_i は元素 i のモル分率, E_0^i はエネルギーの基準で, 元素 i のみからなる構造 n のエネルギーである. ここでは, クラスタ展開には Alloy Theoretic Automated Toolkit (ATAT)⁴²⁾ を用いた.

3 熱力学データベースの構築

3.1 二元系・三元系状態図の熱力学解析

本研究では, Al, B, Co, Cu, Dy, Fe, Ga, Nd を含む 8 元系データベースの構築を行った. 含まれる 28 の二元系のうち, 25 の二元系が CALPHAD 法による熱力学評価が行われている^{24,25,43)}. これらの二元系は以下の通りである: Al-B⁴⁴⁾, Al-Co⁴⁵⁾, Al-Cu⁴⁶⁾, Al-Dy⁴⁷⁾, Al-Fe⁴⁸⁾, Al-Ga⁴⁹⁾, Al-Nd⁵⁰⁾, B-Co⁵¹⁾, B-Cu⁵²⁾, B-Dy⁵³⁾, B-Fe⁵⁴⁾, B-Ga⁵⁵⁾, B-Nd⁵⁶⁾, Co-Cu⁵⁷⁾, Co-Dy⁵⁸⁾, Co-Fe⁵⁹⁾, Co-Ga⁶⁰⁾, Co-Nd⁶¹⁾, Cu-Dy⁶²⁾, Cu-Fe⁶³⁾, Cu-Ga⁶⁴⁾, Cu-Nd⁶⁵⁾, Dy-Fe⁶⁶⁾, Fe-Ga⁶⁷⁾, Fe-Nd⁶⁸⁾. 熱力学解析が行われていない系は Dy-Ga⁶⁸⁻⁷¹⁾, Ga-Nd⁷¹⁻⁷⁵⁾, Dy-Nd の 3 つの二元系である. 本研究で熱力学解析を行った Dy-Nd 二元系については 3.3 節で取り上げる. 本データベースに収録されている二元系を Table 1 に示す.

このデータベースには, さらに三元系として B-Fe-Nd⁵⁶⁾, B-Co-Fe⁷⁶⁾, Al-Cu-Dy⁷⁷⁾, Al-Cu-Fe⁷⁸⁾, Co-Cu-Fe⁷⁹⁾, Cu-Fe-Nd⁸⁰⁾ の 6 つの合金系のパラメーターが取り入れられている. これらの二元系および一部の三元系の Gibbs エネルギーは, Computational Phase Diagram Database (CPDDB)⁸¹⁾ からダウンロードできる. 本データベースに含まれる相について Table 2 に示す. ここで “*” は, 複数の二元系に現れる構造であり, 本来は統合すべきであるが, そのためには新たなパラメーター (準安定組成における Gibbs エネルギー) の推定が必要となるため, 本プロトタイプデータベースでは統合せず, 独立した相として取り扱っている. この点は今後改善が必要である.

3.2 Nd₂Fe₁₄B 相の Gibbs エネルギー

Nd-Fe-B 三元系状態図の解析は, 1995 年に Hallemans ら⁵⁶⁾ によって最初に行なわれた. その後, この Nd-Fe-B 三元系は Hallemans らの解析結果を基にして再評価され, Gibbs エネルギーの高度化が図られてきた. van Ende ら^{82,83)} は, 液相に擬化学モデルを適用して, 液相中の短距離秩序を考慮した解析を報告している. Zhou ら⁸⁴⁾ は, B-Nd 二元系の再解析を行うと共にいくつかの準安定化合物を追加している. Chen ら⁸⁵⁾

は, B-Nd 二元系の再解析を行っている. これらの再評価において共通して指摘されているのは, Hallemans ら⁵⁶⁾ によって評価された B-Nd 二元系における液相とホウ化物の間の相平衡の問題である. 最近, Hanindriyo ら⁸⁶⁾ は, 第一原理計算を用いて, B-Nd 系におけるホウ化物の安定性を詳細に検討している. これまでの解析^{56,82-86)} では, 磁気転移温度よりも高い温度領域での Nd₂Fe₁₄B 相の比熱の実験データは限られていたが, 近年, Morishita ら⁸⁷⁾ は 900 K まで精密な Nd₂Fe₁₄B の比熱の測定を行っている. 彼らの実験結果によると, T_C は 585.3 K, 磁気モーメントは 2.04, 式 (8) の f パラメーターは 0.24 であった. 本データベースでは, T_C と f の値は Morishita らの測定結果に対して最適化を行った. Hallemans ら ($\beta = 2.4$) や Morishita ら ($\beta = 2.04$) の磁気モーメントを Inden モデルに用いると, 磁気転移による比熱のピークが高くなりすぎるため, 本研究では Inden モデルの熱力学磁気モーメントを再評価し, 最もよく Morishita らの比熱の温度依存性を再現できる値として $\beta = 0.8$ を得た⁸⁷⁾. ここで, 比熱の非磁性部分には Kopp-Neuman 則⁴³⁾ を適用した. Fig. 2 に熱容量の測定値^{87,88)} と計算値^{56,83)} の比較を示す.

Dy は Nd-Fe-B 系永久磁石の必須元素の一つであり, Nd₂Fe₁₄B 相の Gibbs エネルギーにおいて Dy 依存性を考慮する必要がある. したがって, Nd₂Fe₁₄B 相中のランタノイド元素の優先置換サイト (Wyckoff ポジションの 4f と 4g) に基づいて, Dy を含む Nd₂Fe₁₄B 相を (Dy, Nd)₁(Dy, Nd)₁(Fe)₁₄(B)₁ で定義される 4 副格子モデルで記述した. この副格子モデルでは Dy と Nd は第一, 第二副格子を占め, 第 3 副格子と第 4 副格子は, それぞれ Fe 原子と B 原子だけで占められている. 1 モルの原子に対する Nd₂Fe₁₄B 相の Gibbs エネルギーは次式で与えられる.

$$G_m^{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}} = y_{\text{Dy}}^{(1)} y_{\text{Dy}}^{(2)} G_m^{\text{Dy:Dy:Fe:B}} + y_{\text{Dy}}^{(1)} y_{\text{Nd}}^{(2)} G_m^{\text{Dy:Nd:Fe:B}} + y_{\text{Nd}}^{(1)} y_{\text{Dy}}^{(2)} G_m^{\text{Nd:Dy:Fe:B}} + y_{\text{Nd}}^{(1)} y_{\text{Nd}}^{(2)} G_m^{\text{Nd:Nd:Fe:B}} + \frac{1}{17} RT \left(y_{\text{Dy}}^{(1)} \ln y_{\text{Dy}}^{(1)} + y_{\text{Dy}}^{(2)} \ln y_{\text{Dy}}^{(2)} \right) + y_{\text{Dy}}^{(1)} y_{\text{Nd}}^{(1)} L^{\text{Dy:Nd:*:Fe:B}} + y_{\text{Dy}}^{(2)} y_{\text{Nd}}^{(2)} L^{\text{*:Dy:Nd:Fe:B}} \quad (11)$$

ここで, $y_i^{(n)}$ は n 番目の副格子上の元素 i のモル分率である. $G_m^{\text{Dy:Dy:Fe:B}}$, $G_m^{\text{Dy:Nd:Fe:B}}$, $G_m^{\text{Nd:Nd:Fe:B}}$ は, それぞれ Dy₁Dy₁Fe₁₄B₁, Dy₁Nd₁Fe₁₄B₁, Nd₁Nd₁Fe₁₄B₁ の Gibbs エネルギーである. $L^{\text{Dy:Nd:*:Fe:B}}$, $L^{\text{*:Dy:Nd:Fe:B}}$ は, 第 1 副格子と第 2 副格子上で Dy と Nd が混合した場合のパラメーターであり, “*” はパラメーターがその副格子上の原子種に依存しないことを意味している. Dy₁Dy₁Fe₁₄B₁ の Gibbs エネルギーは文献⁸³⁾ から推定したもので, Nd₁Nd₁Fe₁₄B₁ の Gibbs エネルギーよりもわずかに負で大きな値となっている. 最近, Saito ら⁸⁹⁾ は, 中性子回折により Nd₂Fe₁₄B 構造中の Dy の優先サイトを測定し, 第一原理計算により式 (11) の G および L パラメーターを推定している. 本データベースでは, 参考文献⁸⁹⁾ の Table 2 に記載されている結果を, Nd₁Nd₁Fe₁₄B₁ と Dy₁Dy₁Fe₁₄B₁ を除いて採用している. これらのパラメーターにより, 実験的に測定された Dy と Nd の副格子間の置換挙動を再現できる⁸⁹⁾.

Table 1 Assessed binary systems included in this database where “O”, and “×” indicate assessed, and unassessed systems, respectively.

	Al	B	Co	Cu	Dy	Fe	Ga
Nd	O	O	O	O	O	O	×
Ga	O	O	O	O	×	O	
Fe	O	O	O	O	O		
Dy	O	O	O	O			
Cu	O	O	O				
Co	O	O					
B	O						

Table 2 Phase names, constituents and sublattices, structure types, and pearson symbols included in this database where “Va” denotes vacancy and Phases with “*” are not unified.

Phase name	Constituents and Sublattices	Structure type	Pearson symbol
LIQUID	(Al,B,Co,Cu,Dy,Fe,Nd) ₁	W	cI2
BCC_A2	(Al,B,Co,Cu,Dy,Fe,Nd) ₁ (Va) ₃	Cu	cF4
FCC_A1	(Al,B,Co,Cu,Dy,Fe,Nd) ₁ (Va) ₁	Mg	hP2
HCP_A3	(Al,B,Co,Cu,Dy,Fe,Nd) ₁ (Va) _{0.5}	Nd	hP4
DHCP	(Al,B,Co,Cu,Dy,Fe,Nd) ₁	B	hR105
RHOMB_B	(B,Cu) ₁	MgZn ₂	hP12
LAV_C14	(Al,Dy) ₁ (Al,Dy) ₂	MgCu ₂	cF24
LAV_C15	(Al,Dy,Nd) ₁ (Al,Co,Dy,Fe) ₂	CuAl ₂	tI12
LAV_C16	(Al,B,Cu) ₁ (Al,Co,Fe) ₂	MgNi ₂	hP24
LAV_C36	(Al,Dy) ₁ (Al,Dy) ₂	Fe ₃ C	oP16
D01_I_1	(Co) ₁ (Dy,Nd) ₃	CaCu ₅	hP6
D2_D_1*	(Co,Cu) ₃ (Dy,Nd) ₁	Co ₂ Si	oP12
C23	(Al) ₁ (Dy,Nd) ₂	...	tP52
ALB12	(Al) ₁ (B) ₁₂	AlB ₂	hP3
ALB2	(Al) ₁ (B) ₂	Co ₂ Al ₃	hP28
AL5CO2	(Al) _{0.714} (Co) _{0.286}
AL3CO	(Al) _{0.75} (Co) _{0.25}	Co ₄ Al ₁₃	oP102
AL13CO4	(Al) _{0.765} (Co) _{0.235}	Co ₂ Al ₉	mP22
AL9CO2	(Al) _{0.818} (Co) _{0.182}	CuAl	mC20
ALCU	(Al,Cu) ₁ (Cu) ₁	Al ₂ Cu ₃	hP42
AL2CU3	(Al) ₂ (Cu) ₃	Cu _{4.25} (Cu _{0.75} ,Al _{0.25}) ₂ Al ₄	oI24
AL9CU11	(Al) ₉ (Cu) ₁₁
AL5CU8	(Al) ₅ (Al,Cu) ₁ (Cu) ₈	Cu ₅ Al ₃	cI52
AL4CU9	(Al,Cu) ₁ (Cu) ₁ (Cu) ₂ (Cu) ₅ (Al,Cu) ₆	AlC ₁₂	hP6
ALCU2	(Cu) ₁ (Cu,Va) ₁ (Al) ₁	Gd ₃ Al ₂	tP20
AL2DY3	(Al) ₂ (Dy) ₃	DyAl	oP16
ALDY	(Al) ₁ (Dy) ₁	HoAl ₃	hR60
AL3DY	(Al) ₃ (Dy) ₁	TiNi ₃	hP16
D024	(Al) ₃ (Dy) ₁	MgCu ₂	cF24
AL2DY	(Al,Cu,Dy) ₂ (Al,Cu,Dy) ₁	Al ₃ Fe	aP18
AL2FE	(Al) ₂ (Fe) ₁	Fe ₂ Al ₁₃	mC102
AL13FE4	(Al) _{0.6275} (Fe) _{0.235} (Al,Va) _{0.1375}	FeAl _{3.5}	oC24
AL5FE2	(Al) ₅ (Fe) ₂	Cu ₂ Zn ₈	cI52
AL5FE4	(Al,Fe) ₁	BaAl ₄	tI10
AL4ND	(Al) _{0.8} (Nd) _{0.2}	La ₃ Al ₁₁	oI28
AL11ND3	(Al) _{0.7857} (Nd) _{0.2143}	...	hP12
AL3ND_B	(Al) _{0.75} (Nd) _{0.25}	Mg ₅ Cd	hP8
AL3ND_A	(Al) _{0.75} (Nd) _{0.25}	DyAl	oP16
ALND	(Al) _{0.5} (Nd) _{0.5}	Mg ₅ Cd	hP8
ALND3	(Al) _{0.25} (Nd) _{0.75}	FeB	oP8
BCO	(B) _{0.5} (Co) _{0.5}	Fe ₃ C	oP16
CO3B	(B) _{0.25} (Co) _{0.75}	AlB ₂	hP3
B2DY	(B) ₂ (Dy) ₁	UB ₃	tP20
B4DY	(B) ₄ (Dy) ₁	CaB ₆	cP7
B6DY	(B) ₆ (Dy) ₁	UB ₁₂	cF52
B12DY	(B) ₁₂ (Dy) ₁	YB ₄₆	cF1936
B66DY	(B) ₆₆ (Dy) ₁	FeB	oP8
FEB	(Fe) _{0.5} (B) _{0.5}	Pr ₂ B ₅	mS56
ND2B5	(B) _{0.7143} (Nd) _{0.2857}	UB ₃	tP20
NDB4	(B) _{0.8} (Nd) _{0.2}	CaB ₆	cP7
NDB6	(B) _{0.8571} (Nd) _{0.1429}	YB ₄₆	cF1936
NDB66	(B) _{0.9857} (Nd) _{0.0143}	Zn ₁₇ Th ₂	hR57
CO17DY2	(Co) _{1.5} (Co ₂ ,Dy) ₂	Ho ₁₅ Co ₇	mP38
CO7DY12	(Co) ₇ (Dy) ₁₂	PuNi ₃	hR36
CO3DY1	(Co) ₃ (Dy) ₁	Gd ₃ Co ₇	hR54
CO7DY2	(Co) ₇ (Dy) ₂	Zn ₁₇ Th ₂	hR57
CO17ND2*	(Co) _{1.7} (Nd) ₂	Co ₁₉ Ce ₅	hR24
CO19ND5	(Co) _{1.9} (Nd) ₅	Ce ₂ Ni ₇	hP36
CO7ND2	(Co) ₇ (Nd) ₂	PuNi ₃	hR36
CO3ND	(Co) ₃ (Nd) ₁	La ₂ Ni ₃	oS20
CO3ND2_A	(Co) ₃ (Nd) ₂
CO3ND2_B	(Co) ₃ (Nd) ₂
CO3ND4	(Co) ₃ (Nd) ₄
CO2ND5	(Co) ₂ (Nd) ₅	Mn ₂ C ₂	mS28
CUDY*	(Cu) _{0.5} (Dy) _{0.5}	CsCl	cP2
CU7DY	(Cu) _{0.875} (Dy) _{0.125}
CUSDY_L	(Cu) _{0.833333} (Dy) _{0.166667}	Be ₂ Au	cF24
CU9DY2	(Cu) _{0.8182} (Dy) _{0.1818}
CU7DY2	(Cu) _{0.7778} (Dy) _{0.2222}
CU2DY	(Cu) _{0.6667} (Dy) _{0.3333}	KHg ₂	oI12
CU6ND	(Cu) _{0.8571} (Nd) _{0.1429}	Cu ₂ Ce	oP28
CU4ND	(Cu) _{0.8} (Nd) _{0.2}
CU7ND2	(Cu) _{0.7778} (Nd) _{0.2222}
CU2ND	(Cu) _{0.6667} (Nd) _{0.3333}	KHg ₂	oI12
CUND_B	(Cu) _{0.5} (Nd) _{0.5}
CUND_A	(Cu) _{0.5} (Nd) _{0.5}	FeB	oP8
DYFE3	(Dy) _{0.25} (Fe) _{0.75}	PuNi ₃	hR36
B2_ALCO*	(Al,Co) _{0.25} (Al,Co) _{0.25} (Al,Co) _{0.25} (Al,Co) _{0.25}	CsCl	cP2
DY6FE23	(Dy) _{0.206897} (Fe) _{0.793103}	Th ₂ Mn ₂₃	cF116
DY2FE17*	(Dy) _{0.105263} (Fe) _{0.894737}	Th ₂ Ni ₁₇	hP38
ND2FE14B	(B) _{0.0588} (Fe) _{0.8236} (Dy,Nd) _{0.0588} (Dy,Nd) _{0.0588}	Nd ₂ Fe ₁₄ B	tP68
FE4NDB4	(B) _{0.4391} (Fe) _{0.4391} (Nd) _{0.1218}
FE2ND5B6	(B) _{0.4615} (Fe) _{0.1539} (Nd) _{0.3846}	Pr ₂ Co ₃ B ₆	hR39
FE13ND6CU	(Cu) _{0.05} (Fe) _{0.65} (Nd) _{0.30}	Pr ₂ Co ₃ Ga	tI80
TAU1	(Al) _{0.615385} (Cu) _{0.307692} (Dy) _{0.076923}	Mn ₂ Th	tI26
TAU2*	(Al,Cu) _{0.894737} (Dy) _{0.105263}	Th ₂ Zn ₁₇	hR57
TAU3*	(Al,Cu) _{0.833333} (Dy) _{0.166667}	CaCu ₄	hP6
TAU4	(Al) _{0.6} (Cu) _{0.3} (Dy) _{0.2}	Al ₂ Ba	oI10
TAU5	(Al) _{0.578948} (Cu) _{0.2210526} (Dy) _{0.210526}
TAU6	(Al,Cu) _{0.75} (Dy) _{0.25}	Ni ₃ Pu	hR36
TAU7	(Al) _{0.333333} (Cu) _{0.333333} (Dy) _{0.333334}	AlNiZr	hP9
ALCUFE_T	(Fe) _{0.125} (Al,Cu) _{0.255} (Al) _{0.620}
ALCUFE_W	(Fe) ₁ (Cu) ₁ (Al) ₁	Cu ₂ FeAl ₇	tP40
ALCUFE_P	(Fe) ₁ (Al,Cu) ₁₀ (Al) ₁₀	...	oF116
NDH2	(Nd) ₁ (H) ₂	CaF ₂	cF12
GAS	(B,B ₁₀ H ₁₄ ,B ₁ H ₁ ,B ₁ H ₂ ,B ₁ H ₃ ,B ₂ ,B ₂ H ₆ ,B ₃ H ₉ ,Fe,Fe ₁ H ₁ ,Fe ₂ ,H ₁ H ₂ ,Nd) ₁

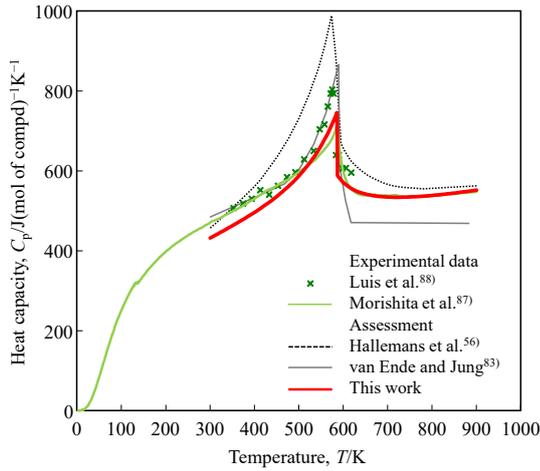


Fig. 2 Heat capacity of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase calculated in this work, compared to previous data: Luis et al.⁽⁸⁸⁾, Morishita et al.⁽⁸⁷⁾, Hallemans et al.⁽⁵⁶⁾, and van Ende and Jung⁽⁸³⁾. In the present work, Curie temperature is $T_c = 585.3$ K and thermodynamic magnetic moment is $m_B = 0.8$.

3.3 第一原理計算を援用した Dy-Nd 二元系状態図の解析

ランタノイド元素間の二元系は、一般に相互溶解度が大きく、広い単相領域を持つものが多く、Dy-Nd 二元系状態図はその典型的な例である⁽⁹⁰⁾。最初の Dy-Nd 二元系状態図⁽⁹⁰⁻⁹³⁾は、1982 年に Gschneidner と Calderwood によって提案されたものである^(94,95)。この状態図は、Kobzenko らの実験データ⁽⁹³⁾に基づいており、液相、bcc 相、hcp 相、dhcp 相、 δ 相 (αSm 型構造) の各固溶体相から構成されている。この状態

図には $\text{dhcp} + \text{hcp} \leftrightarrow \alpha\text{Sm}$ という包析反応が仮定されているが、この点はまだ実験的に確認されていない。Gschneidner と Calderwood⁽⁹⁵⁾ は、Nd-Sc 二元系状態図からの類推により、 δ 相の生成はマルテンサイト型であり、コングルーエント点を持つとしている。その結果、熱力学的には不変反応が必要であるにもかかわらず、hcp 相と dhcp 相の間に連続的な固溶体が形成される。この二元系の CALPHAD 法による熱力学解析は van Ende と Jung によって行われている⁽⁸³⁾。ここでは、 δ 相はコングルーエント点を持つ金属間化合物相として記述されており、さらに hcp と dhcp の間の相転移は考慮されていない。すなわち、Dy と Nd は共に hcp 構造として取り扱われている。

本研究では、hcp、 αSm 、dhcp 構造の混合エンタルピーを第一原理計算により推定した。その結果を Fig. 3 (a), (b), (c) に示す。これらに加えて相境界の実験データ⁽⁹³⁾を用いて、Dy-Nd 二元系状態図の解析を行った。熱力学解析により得られた各相のパラメータは、それぞれ ${}^0L_{\text{Dy,Nd}}^{\text{Liquid}} = 0$, ${}^0L_{\text{Dy,Nd}}^{\text{BCC}} = 0$, ${}^0L_{\text{Dy,Nd}}^{\text{HCP}} = -1.6$, ${}^0L_{\text{Dy,Nd}}^{\text{DHCP}} = -0.7$, ${}^0L_{\text{Dy,Nd}}^{\alpha\text{-Sm}} = -1.5$ kJ/mol であり、どの構造においてもパラメータがゼロに近いことからこれらの溶体相は理想溶体に近いと考えられ、この系では中間化合物を生成しないであろうと考えられる。得られた状態図を実験データ⁽⁹³⁾と共に Fig. 4 に示す。 αSm 相のパラメータも ${}^0L_{\text{Dy,Nd}}^{\alpha\text{-Sm}} = -1.5$ kJ/mol と小さく、この系では中間組成領域で αSm 型の固溶体が安定化するとは考えにくい。したがって、本解析では Dy-50 at%Nd 近傍の狭い組成範囲で共析反応を仮定している。この αSm 相の安定性と共析反応に関しては、今後さらなる実験が必要である。

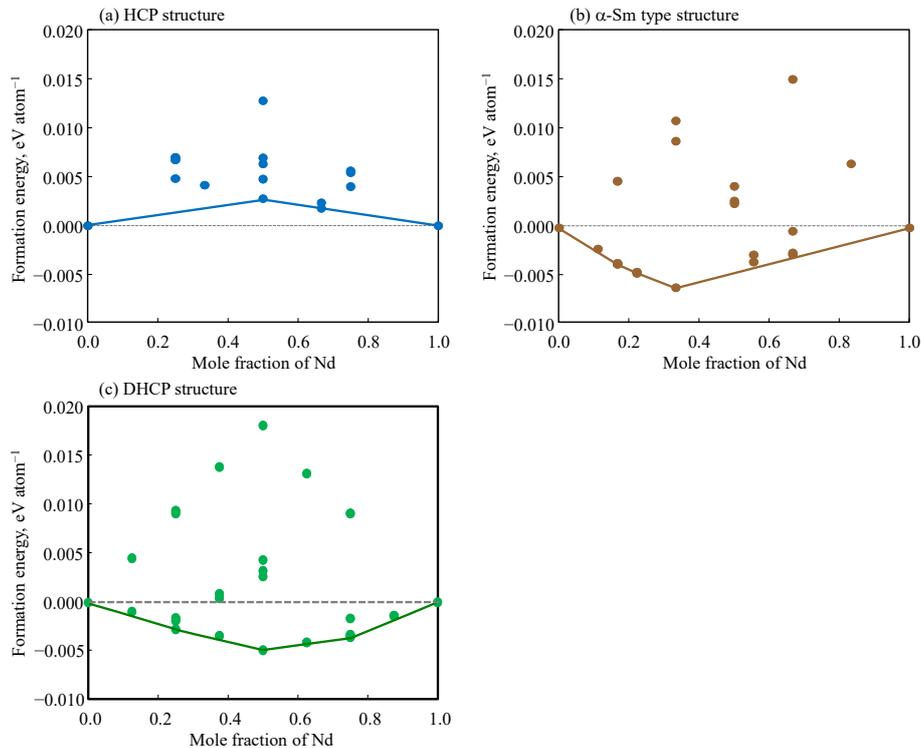


Fig. 3 Calculated mixing energies of various ordered structures in (a) hcp lattice, (b) $\alpha\text{-Sm}$ -type lattice, and (c) dhcp lattice. Solid line indicates convex hull, which is close to the ideal where the formation energy is zero in these structures.

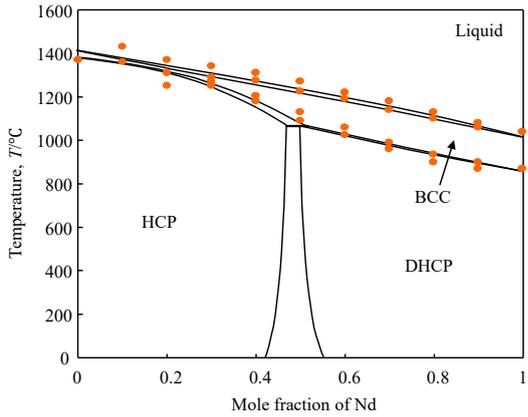


Fig. 4 Calculated Dy-Nd binary phase diagram. Open symbols are experimental data⁹²⁾.

4 熱力学データベースの応用

4.1 粒界拡散法への適用

粒界拡散法 (GBDP: Grain Boundary Diffusion Processes) は、高性能磁石の製造や Dy などの重希土類元素の総添加量を低減するための有効な手法の一つである。本節では、構築したデータベースを用いて、粒界拡散法におけるミクロ組織の変化の推定に適用した例を示す。文献⁹⁵⁾により、計算を行った合金組成は $Nd_{10.9}Pr_{3.1}Dy_{0.2}Fe_{77.5}Co_{2.4}B_{5.7}Ga_{0.1}Cu_{0.1}$ (at%) とした。試料の熱履歴⁹⁵⁾ は 1173 K で Dy を表面に蒸着して試料内に拡散させ、その後 823 K で数時間のアニールを行っている。この GBDP 中の相構成や相分率の変化を本データベースを用いた熱力学計算により推定した。

熱力学計算は、PANDAT2019 (熱力学計算ソフトウェア⁹⁶⁾) を用いた。既報^{95,97)}における熱力学計算では、その時に用いたデータベースの適用限界により実際の多元系 (Nd-Fe-B-Cu-Pr-Dy-Co-Ga) を Nd-Fe-B-Cu の 4 元系に簡略化せざるをえなかったが、本データベースでは実用合金系に含まれているほとんどの元素 (Pr のみを除く) をカバーすることができる。これらの元素の中で、データベースに含まれていない Pr は Nd 量へ繰り込んでいる。したがって、合金組成

を $Nd_{14.0}Dy_{0.2}Fe_{77.5}Co_{2.4}B_{5.7}Ga_{0.1}Cu_{0.1}$ (at%) とした。Fig. 5 (a) に $(Nd_{14.0}Dy_{0.2}Fe_{77.5}Co_{2.4}B_{5.7}Ga_{0.1}Cu_{0.1})_{100-x}Dy_x$ の合金について、1173 K における Dy に伴う相分率の変化を示す。文献⁹⁶⁾ではランタノイドの総量を 14.2% から 14.7% に増やすことで、試料中心部の Nd-rich 相量 5~6%, 表面近傍では 8~11% へ増加している。本計算では、液相量が 7.7% ($x=0$) から 8.2% ($x=0.6$) に増加しており、 $x=0.6$ の $(Nd_{14.0}Dy_{0.2}Fe_{77.5}Co_{2.4}B_{5.7}Ga_{0.1}Cu_{0.1})_{100-x}Dy_x$ 合金を 823 K まで冷却すると、粒界相の総量は約 8% となった (Fig. 5 (b))。計算では低温域で Co を含む金属間化合物が現れるが、実際の磁石においては観察されていない。この理由としては、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相へ Co の固溶がまだ考慮されていないことによるものと考えられる。この点は今後のデータベースの高度化への重要な課題の一つである。相分率に加えて、 $Nd_2Fe_{14}B$ 中の Dy の濃度を求めることができる。1223 K では 3.2 at%Dy であり、これは Dy を含む合金で実験的に観測された値、3.2~3.3 at% とよく一致している⁹⁸⁾。現在のデータベースをさらに改良するためには、GBDP の前後での相分率、相構成、相の同定などの実験データが必要である。

GBDP では、Tb⁹⁹⁾, Tb-Dy¹⁰⁰⁾, Pr-Cu¹⁰¹⁾, Nd-Cu¹⁰²⁾, Nd-Ga-Cu¹⁰³⁾ などの様々な希土類元素やその共晶合金が拡散剤として試みられてきた。本データベースは Tb や Pr を含む系をカバーしていないが、Nd-Cu 系における平衡の推定は可能である。加えて、共晶系の GBDP では、最も低い共晶組成を選択することが重要な要素の一つであるが、本データベースを用いて共晶組成を推定することも可能である。

4.2 HDDR (Hydrogenation Decomposition Desorption recombination) プロセス

HDDR プロセスは、マイクロメートルサイズの粒径を持つ $Nd_2Fe_{14}B$ 相の微粉末を作るために広く使用されている¹⁶⁾。このプロセスは 2 段階で構成されている。第 1 段階は水素化・不均化段階で、 H_2 ガス雰囲気下で 1000~1200 K で合金を処理し、 NdH_2 を形成させる。この水素化物生成時の体積膨張により、第 1 段階では微細な水素化物の粉末とその反応生成物が得られる。第 2 段階は脱水素・再結合の段階である。第 1 段階の終了後、 H_2 ガスを排気すると、水素化物が脱水素化

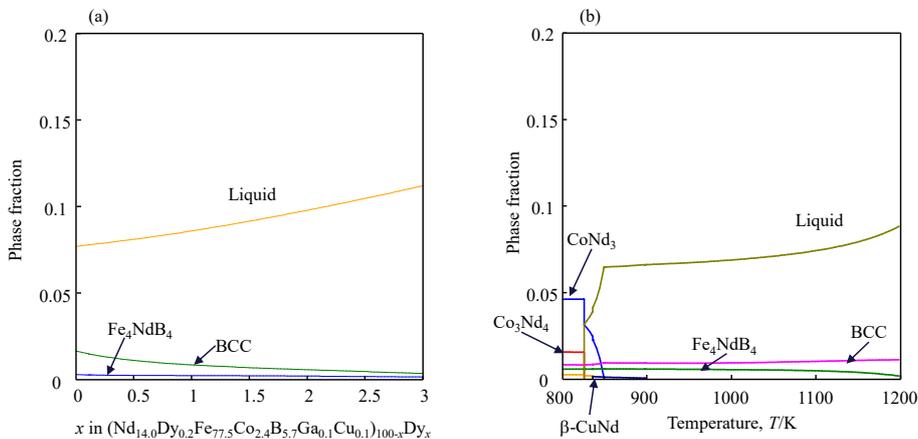


Fig. 5 Changes of phase fractions in equilibrium with the $Nd_2Fe_{14}B$ phase (a) during the Dy diffusion process at 1173 K, and (b) during cooling of the $(Nd_{14.0}Dy_{0.2}Fe_{77.5}Co_{2.4}B_{5.7}Ga_{0.1}Cu_{0.1})_{100-x}Dy_x$ alloy with $x=0.6$ from 1173 K.

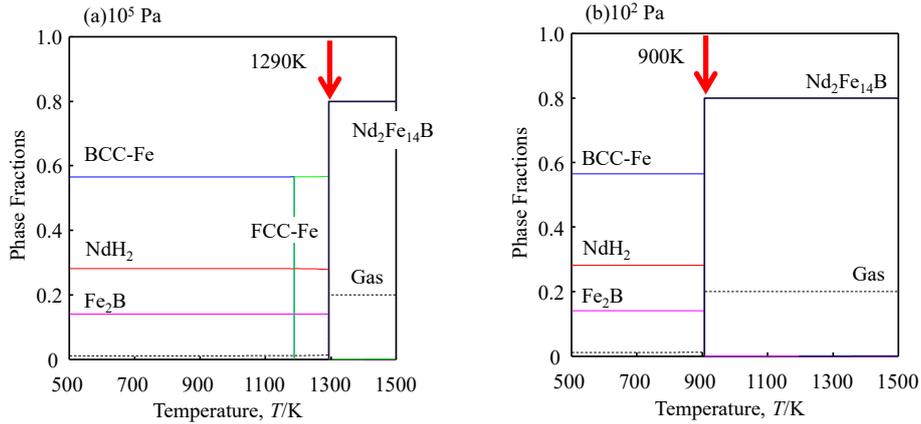
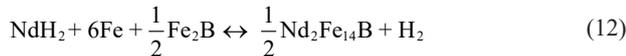


Fig. 6 Calculated phase fractions as a function of temperature at a pressure (a) 10^5 Pa and (b) 10^2 Pa for the HDDR process of the Nd-Fe-B ternary alloy. Red arrows indicate the reaction temperatures.

されることで再結合プロセスが進行し、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の微粉末が得られる。この HDDR プロセスにおける反応は式 (12) で記述される。



NdH_2 の Gibbs エネルギー¹⁰⁴⁾ とガス相¹⁰⁵⁾ を考慮することで、HDDR プロセスにおける相平衡を計算することができる。Nd-H 二元系は Luo ら¹⁰⁶⁾ によって熱力学解析されており、 NdH_2 相は 3 副格子モデルを用いて不定比化合物として記述されているが、本計算では簡単のために NdH_2 相を定比化合物としている。式 (3) で表される NdH_2 相の Gibbs エネルギーは、実験データ¹⁰⁷⁻¹¹²⁾ を再現できるように、式 (13) のように決定した。

$$G_m^{\text{Nd}_2\text{H}_2} = -70433 + 47.867T + \frac{1}{3} G_{\text{Nd}}^{\text{DHCP}} + \frac{1}{3} G_{\text{H}_2}^{\text{Gas}} \quad (13)$$

Dy 系の水素化合物など NdH_2 以外の水素化合物は含まれていないため、現在のデータベースは式 (12) の Nd-Fe-B-H からなる基本系のみにも適用可能である。 $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{80}(\text{H}_2)_{10}$ (at%) における相平衡の計算結果を Fig. 6 (a) と (b) に示す。 NdH_2 は 1300 K (10^5 Pa) と 900 K (10^2 Pa) で分解することがわかる。1185 K で Fe の同素変態があるので、式 (12) の Fe は 10^2 Pa で bcc, 10^5 Pa で fcc となる。Fig. 7 に示した曲線は、Nd-Fe-B 磁石の実験結果^{110,112)} とよく一致している。この結果は、本データベースが HDDR における反応を再現でき、プロセスの最適化に適用できることを示唆している。Dy を含む合金の反応をモデル化するためのさらなる拡張と改良のためには、Dy 系の水素化合物やこれらの化合物の不定比性、および固溶体相における水素の溶解性を考慮する必要がある¹¹³⁾。

5 まとめ

Nd-Fe-B 永久磁石に関する状態図の情報を概観した。本研究では $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物と Dy-Nd 二元系の Gibbs エネルギーの再評価を行い、文献データと合わせて熱力学データベースのプロトタイプを構築した。本データベースは、Nd-Fe-B 磁石に用いられている典型元素 (Nd, Fe, B, Al, Co, Cu, Dy, Ga)

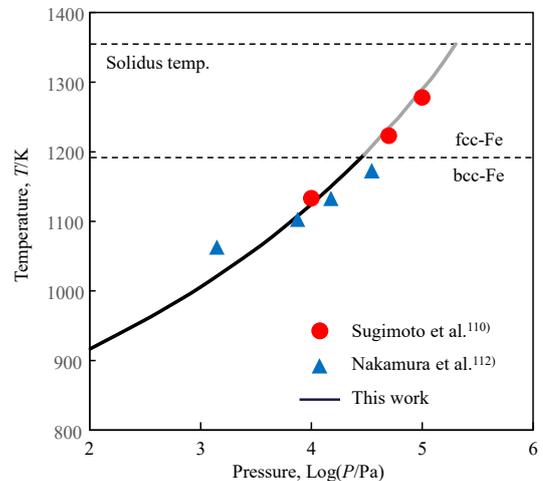


Fig. 7 Calculated reaction temperature for Eq. (12) in the HDDR process; plots are experimental data^{110,112)} and the solid line is the present calculation.

を網羅している。ここで得られた結果を以下に示す。

- (1) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の磁気過剰 Gibbs エネルギーを、比熱の実験値を用いて再評価した。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ への Dy の固溶は、第一原理計算による生成エネルギーを用い、4 副格子モデルにより記述した。Dy-Nd 二元系は、クラスター展開法による生成エネルギーに基づいて再評価した。熱力学解析において得られた Dy と Nd 間の相互作用パラメータは、どの溶体相においても 0 に近いことから、この系の溶液相は理想溶液として振る舞うこと、中間化合物は生成しないであろうことが示唆された。
- (2) 構築したデータベースを、粒界拡散プロセスと HDDR プロセスに適用した。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物中の Dy 濃度を用いて、Dy を含む GBDP における相平衡を推定した。Dy 濃度度実験値をよく再現することができた。 NdH_2 相とガス相の Gibbs エネルギーを考慮することで、HDDR プロセスへ適用した結果、水素化過程と再結合過程の反応を再現できることが示された。

謝 辞

本研究は文部科学省の委託事業である元素戦略拠点磁性材料研究拠点 (ESICMM) の支援を受けて行われました。

文 献

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura: *J. Appl. Phys.*, **55** (1984) 2083-2087.
- 2) M. Sagawa: *J. Mater. Eng.*, **13** (1991) 95-101.
- 3) O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, J. P. Liu: *Adv. Mater.*, **23** (2011) 821-842.
- 4) S. Sugimoto: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44** (2011) 064001.
- 5) H. Nakamura: *Scripta Mater.*, **154** (2018) 273-276.
- 6) S. Hirosawa: *IEEE Trans. Magn.*, **55** (2019) 2100506.
- 7) J. M. D. Coey: *Engineering*, **6** (2020) 119-131.
- 8) S. Hirosawa, M. Nishino, S. Miyashita: *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, **8** (2017) 013002.
- 9) T. T. Sasaki, T. Ohkubo, K. Hono: *Acta Mater.*, **115** (2016) 269-277.
- 10) T. T. Sasaki, Y. Takada, H. Okazaki, T. Ohkubo, T. Nakamura, T. Sato, A. Kato, Y. Kaneko, K. Hono: *J. Alloys Compd.*, **790** (2019) 750-759.
- 11) Y. Matsuura, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, K. Osamura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24** (1985) L635-L637.
- 12) D. Tsai, T. Chin, S. Hsu, M. Hung: *IEEE Trans. Magn.*, **23** (1987) 3607-3609.
- 13) G. Schneider, E. T. Henig, G. Petzow, H. H. Stadelmaier: *Z. Metallkde.*, **77** (1986) 755-761.
- 14) R. W. Lee: *Appl. Phys. Lett.*, **46** (1985) 790-791.
- 15) R. Lee, E. Brewer, N. Schaffel: *IEEE Trans. Magn.*, **21** (1985) 1958-1963.
- 16) R. Nakayama, T. Takeshita, M. Itakura, N. Kuwano, K. Oki: *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 412-417.
- 17) J. Bernardi, J. Fidler, M. Sagawa, Y. Hirose: *J. Appl. Phys.*, **83** (1998) 6396-6398.
- 18) T. Umeda, T. Okane, W. Kurz: *Acta Mater.*, **44** (1996) 4209-4216.
- 19) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima, K. Hono: *Acta Mater.*, **60** (2012) 819-830.
- 20) T. Fukazawa, S. Hirosawa, K. Hono: *J. Appl. Phys.*, **105** (2009) 07A724.
- 21) M. Matsuura, R. Goto, N. Tezuka, S. Sugimoto: *Mater. Trans.*, **51** (2010) 1901-1904.
- 22) K. Hirota, H. Nakamura, T. Minowa, M. Honshima: *IEEE Trans. Magn.*, **42** (2006) 2909-2911.
- 23) T. Akiya, J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, K. Hono: *Scripta Mater.*, **81** (2014) 48-51.
- 24) H. L. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman: Cambridge University Press, (2007) 1-312.
- 25) N. Saunders, A. P. Miodownik: *A Comprehensive Guide*. UK: Elsevier, (1998) 1-479.
- 26) T. Abe, Y. Chen, A. Saengdeejing, Y. Kobayashi: *Scripta Mater.*, **154** (2018) 305-310.
- 27) M. Hillert, L. I. Staffansson: *Acta Chem. Scand.*, **24** (1970) 3618-3626.
- 28) B. Sundman: *CALPHAD*, **15** (1991) 109-119.
- 29) M. Hansen, K. Anderko, H. W. Salzberg: *J. Electrochem. Soc.*, **105** (1958).
- 30) ASM alloy phase diagram database [Internet]. Available from: <https://www.asminternational.org/materials-resources/online-databases/>. Access in: 14/10/2020.
- 31) K. A. Gschneidner Jr.: *Rare Earth Alloys: A Critical Review of the Alloy Systems of the Rare Earth Scandium and Yttrium Metals*, Princeton (NJ), (1961) 69-378.
- 32) SGTE Unary database version 5.0 [Internet]. Available from: <http://www.crct.polymtl.ca/sgte/>. Access in: 14/10/2020.
- 33) A. T. Dinsdale: *CALPHAD*, **15** (1991) 317-425.
- 34) O. Redlich, A. T. Kister: *J. Chem. Phys.*, **36** (1962) 2002-2009.
- 35) G. Inden: *Physica B + C*, **103** (1981) 82-100.
- 36) G. Inden: *Z. Metallkde.*, **66** (1975) 577-583.
- 37) M. Hillert, M. Jarl: *CALPHAD*, **2** (1978) 227-238.
- 38) VASP Vienna Ab initio Simulation Package [Internet]. Available from: <http://www.vasp.at/>. Access in: 14/10/2020.
- 39) Y. Chen, A. Saengdeejing, M. Matsuura, S. Sugimoto: *JOM*, **66** (2014) 1133-1137.
- 40) A. Saengdeejing, Y. Chen, M. Matsuura, S. Sugimoto: *J. Chinese Chem. Soc.* **63** (2016) 506-512.
- 41) D. B. Laks, L. G. Ferreira, S. Froyen, A. Zunger: *Phys. Rev. B.*, **46** (1992) 12587-12605.
- 42) A. Van de Walle, M. Asta, G. Ceder: *CALPHAD*, **26** (2002) 539-553.
- 43) M. Hillert: *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations*. 2nd edition, Cambridge University Press, (2008) 1-538.
- 44) D. Mirkovic, J. Gröbner, R. Schmid-Fetzer, O. Fabrichnaya, H. L. Lukas: *J. Alloys Compd.*, **384** (2004) 168-174.
- 45) H. Ohtani, Y. Chen, M. Hasebe: *Mater. Trans.*, **45** (2004) 1489-1498.
- 46) D. Minic, M. Premovic, V. Cosovic, D. Manasijevic, D. Zivkovic, A. Kostov, N. Talijan: *J. Alloys Compd.*, **555** (2013) 347-356.
- 47) G. Cacciamani, S. De Negri, A. Saccone, R. Ferro: *Intermetallics*, **11** (2003) 1135-1151.
- 48) I. Ansara, A. T. Dinsdale, M. H. Rand: *COST507 European Communities*, (1998).
- 49) A. Watson: *CALPHAD*, **16** (1992) 207-217.
- 50) M. C. Gao, N. Unlu, G. J. Shiflet, M. Mihalkovic, M. Widom: *Metal. Mater. Trans. A*, **36** (2005) 3269-3279.
- 51) D. Yong, J. C. Schuster, Y. A. Chang, J. Zhanpeng, H. Baiyun: *Z. Metallkde.*, **93** (2002) 1157-1163.

- 52) C. P. Wang, S. H. Guo, A. T. Tang, F. S. Pan, X. J. Liu, K. Ishida: *J. Alloy Compd.*, **482** (2009) 67-72.
- 53) S. Li, M. H. Rong, L. Xu, Q. Wei, J. Wang, G. H. Rao, H. Y. Zhou: *CALPHAD*, **68** (2020) 101740.
- 54) B. Halleman, P. Wollants, J. R. Roos: *Z. Metallkde.*, **85** (1994) 676-682.
- 55) X. Li, K. Cheng, X. Yuan, D. Zhao, J. Xin, W. Wang, C. Zhang, Y. Du: *CALPHAD*, **43** (2013) 52-60.
- 56) B. Halleman, P. Wollants, J. R. Roos: *J. Phase Equilib.*, **16** (1995) 137-149.
- 57) M. Palumbo, S. Curiotto, L. Battezzati: *CALPHAD*, **30** (2006) 171-178.
- 58) S. Xuping, Z. Weijing, D. Zhenmin: *Z. Metallkde.*, **89** (1998) 522-526.
- 59) I. Ohnuma, H. Enoki, O. Ikeda, R. Kainuma, H. Ohtani, B. Sundman, K. Ishida: *Acta Mater.*, **50** (2002) 379-393.
- 60) A. Chari, A. Garay, R. Arroyave: *CALPHAD*, **34** (2010) 189-195.
- 61) X. Liu, Z. Du, C. Guo, C. Li: *J. Alloys Compd.*, **439** (2007) 97-102.
- 62) L. G. Zhang, G. X. Huang, H. Y. Qi, B. R. Jia, L. B. Liu, Z. P. Jin: *J. Alloys Compd.*, **470** (2009) 214-217.
- 63) M. A. Turchanin, P. G. Agraval, I. V. Nikolaenko: *J. Phase Equilib.*, **24** (2003) 307-319.
- 64) J.-B. Li, L. N. Ji, J. K. Liang, Y. Zhang, L. Luo, C. R. Li, G. H. Rao: *CALPHAD*, **32** (2008) 447-453.
- 65) P. Wang, L. Zhou, Y. Du, H. Xu, S. Liu, L. Chen, Y. Ouyang: *J. Alloy Compd.*, **509** (2011) 2679-2683.
- 66) S. Landin, J. Agren: *J. Alloys Compd.*, **207-208** (1994) 449-453.
- 67) E. E. Moore, P. E. A. Turchi, A. Landa, P. Soderlind, B. Oudot, J. L. Belof, S. A. Stout, A. Perron: *Appl. Sci.*, **9** (2019) 5040.
- 68) H. Okamoto: *J. Phase Equilib. Diff.*, **29** (2008) 205.
- 69) W. O. Ao, J. Q. Li, Y. X. Jian, F. S. Liu, Y. H. Zhuang: *CALPHAD*, **31** (2007) 233-236.
- 70) S. P. Yatsenko, B. G. Semenov, K. A. Chuntunov: *IzvAkad. Nauk SSSR Met.*, **6** (1977) 185-187.
- 71) S. P. Yatsenko, A. A. Semyannikov, B. G. Semenov, K. A. Chuntunov: *J. Less Common Metals*, **64** (1979) 185-199.
- 72) G. Kimmel, D. Dayan, A. Grill, J. Pelleg: *J. Less Common Metals*, **75** (1980) 133-140.
- 73) R. Manory, J. Pelleg, A. Grill: *J. Less Common Metals*, **61** (1978) 293-299.
- 74) S. Cirafici, E. Franceschi: *J. Less Common Metals*, **77** (1981) 269-280.
- 75) J. Pelleg, L. Zevin, G. Kimmel, D. Dayan: *J. Less Common Metals*, **110** (1985) 91-97.
- 76) Y. Q. Liu, X. S. Zhao, J. Yang, J. Y. Shen: *J. Alloy Compd.*, **509** (2011) 4805-4810.
- 77) L. G. Zhang, X. M. Chen, H. Q. Dong, J. Shan, L. B. Liu, F. Zheng, Z. P. Jin: *J. Alloys Compd.*, **480** (2009) 403-408.
- 78) H. L. Chen, Y. Du, H. Xu, W. Xiong: *J. Mater. Res.*, **24** (2009) 3154-3164.
- 79) M. A. Turchanin, L. A. Dreval, A. R. Abdulov, P. G. Agraval: *Powder Metall. Metal Ceram.*, **50** (2011) 98-116.
- 80) M. Saeki, Y. Horino, L. Jinya, M. Enoki, H. Ohtani: *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **81** (2017) 32-42.
- 81) Computational phase diagram database (CPDDB)[Internet]. Available from: <https://cpddb.nims.go.jp/en/>. Access in: 12/4/2021.
- 82) M. A. Van Ende, I. H. Jung: *J. Alloys Compd.*, **548** (2013) 133-154.
- 83) M. A. Van Ende, I. H. Jung, Y. H. Kim, T. S. Kim: *Green Chem.*, **17** (2015) 2246-2262.
- 84) G. J. Zhou, Y. Luo, Y. Zhou: *J. Electronic Mater.*, **45** (2016) 418-425.
- 85) T. L. Chen, J. Wang, C. P. Guo, C. R. Li, Z. M. Du, G. H. Rao, H. Y. Zhou: *CALPHAD*, **66** (2019) 101627.
- 86) A. T. Hanindriyo, S. Sridar, K. C. H. Kumar, K. Hongo, R. Maezono: *CALPHAD*, **180** (2020) 109696.
- 87) M. Morishita, T. Abe, A. Nozaki, I. Ohnuma, K. Kamon: *Thermochim. Acta*, **690** (2020) 178672.
- 88) F. Luis, B. Mate, C. Pique, R. Burriel, J. Bartolome, K. H. J. Buscjo: *J. Mag. Mater.*, **101** (1991) 414-416.
- 89) K. Saito, S. Doi, T. Abe, K. Ono: *J. Alloys Compd.*, **721** (2017) 476-481.
- 90) S. Araj, R. V. Colvin, H. Chessin: *J. Less Common Metals*, **8** (1965) 186-194.
- 91) D. Chatterjee, K. N. R. Taylor: *J. Phys. F: Metal Phys.*, **2** (1972) 151-158.
- 92) G. F. Kobzenko, V. M. Svechnikov, E. L. Matrynychuk: *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR Ser. A*, **6** (1972) 563-565.
- 93) K. A. Gschneidner, F. W. Calderwood: *Bull. Alloy Phase Diag.*, **3** (1982) 348-350.
- 94) K. A. Gschneidner, F. W. Calderwood: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, volume 8, Amsterdam, North-holland physics publishing, (1986) 1-161.
- 95) U. M. R. Seelam, T. Ohkubo, T. Abe, S. Hirose, K. Hono: *J. Alloys Compd.*, **617** (2014) 884-892.
- 96) S. L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y. A. Chang, X. Y. Yan, F. Y. Xie, R. S. Fetzner, W. A. Oates: *CALPHAD*, **26** (2002) 175-188.
- 97) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono: *Acta Mater.*, **61** (2013) 1982-1990.
- 98) T. H. Kim, T. T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Takada, A. Kato, Y. Kaneko, K. Hono: *Acta Mater.*, **172** (2019) 139-149.
- 99) T. H. Kim, T. T. Sasaki, T. Koyama, Y. Fujikawa, M. Miwa, Y. Enokido, T. Ohkubo, K. Hono: *Scripta Mater.*, **178** (2020) 433-437.

- 100) W. Li, Q. Zhang, Q. Zhu, S. Xiao, C. Xu, L. Yang, B. Zheng, S. Mao, Z. Song: *Scripta Mater.*, **163** (2019) 40-43.
- 101) H. Sepehri-Amin, L. Liu, T. Ohkubo, M. Yano, T. Shoji, A. Kato, T. Schrefl, K. Hono: *Acta Mater.*, **99** (2015) 297-306.
- 102) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, S. Nagashima, M. Yano, T. Shoji, A. Kato, T. Schrefl, K. Hono: *Acta Mater.*, **61** (2013) 6622-6634.
- 103) L. Liu, H. Sepehri-Amin, T. T. Sasaki, T. Ohkubo, M. Yano, N. Sakuma, A. Kato, T. Shoji, K. Hono: *AIP Advances*, **8** (2018) 056205.
- 104) W. L. Korst, J. C. Warf: *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 1719-1726.
- 105) SGTE Substance database[Internet]. Available from: <https://www.sgte.net/en/neu>. Access in: 14/10/2020.
- 106) Q. Luo, S. L. Chen, J. Y. Zhang, L. Li, K. C. Chou, Q. Li: *CALPHAD*, **51** (2015) 282-291.
- 107) D. T. Peterson, T. J. Poskie, J. A. Straatmann: *J. Less Common Metals*, **23** (1971) 177-183.
- 108) R. N. R. Mulford, C. E. Holley: *J. Phys. Chem.*, **59** (1955) 1222-1226.
- 109) D. Book, I. R. Harris: *J. Alloy Compd.*, **221** (1995) 187-192.
- 110) S. Sugimoto, O. Gutfleisch, I. R. Harris: *J. Alloys Compd.*, **260** (1997) 284-291.
- 111) J. E. Bonnet, J. N. Daou: *J. Appl. Phys.*, **48** (1977) 964-968.
- 112) H. Nakamura, K. Kato, D. Book, S. Sugimoto, M. Okada, M. Homma: Dresden Germany, TIB Hannover, (1998) 507-516.
- 113) K. Fu, G. Li, J. Li, Y. Liu, W. Tian, X. Li: *J. Alloys Compd.*, **696** (2017) 60-66.