

ジスプロシウムを使わない高保磁力ネオジム磁石

宝野和博

物質・材料研究機構磁性材料ユニット

1. はじめに

ハイブリッド自動車や電気自動車の駆動モーターでは、小さな体積で高い磁界を発生させることのできる高性能磁石が使われている。図1に模式的に示されるように、消磁状態の磁石化合物の単結晶内には多数の磁区が存在し、お互いの磁極が打ち消しあうような磁区構造をもっている。よって、単位体積あたりの磁気モーメントの和と定義される磁化 μ_0M は、消磁状態でゼロになる。 μ_0 は A/m という SI 単位から、磁性材料の分野で一般的に使われる cgs 単位系の Oersted と互換性のある Tesla (T) に変換するための定数と考えると良い。外部から磁界 μ_0H を加えると、磁壁が移動して磁界と平行な磁区の体積が増えるために、磁石に磁気モーメントが誘導される(b)。磁壁移動が完了して、磁壁が消失した状態で磁化は飽和しており(c)、この時の磁化を飽和磁化 μ_0M_s と呼ぶ。印加した磁界を弱めると磁化はわずかに下がり、磁界ゼロの磁化を残留磁化 μ_0M_r と呼ぶ。理想的な磁石では $M_r=M_s$ となり、磁界を取り去っても磁化は減少しない。さらに反対方向に磁界を加えると、保磁力 μ_0H_c で磁石の表面から反平行な磁化を持つ磁区が核発生し(d)、そこからはわずかな磁界の増加で逆磁区が成長して(e)、磁石の磁化は完全に磁化反転してしまう(f)。よって、保磁力は磁石が減磁されないための反平行の磁界に対する抵抗力であり、抗磁力と呼ばれることもある。この保磁力 H_c と、磁化と磁界の積の最大値である最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が磁石の性能指数となる。 $(BH)_{max}$ が高いと、小さな体積で大きな磁界を外部に取り出せる。磁化曲線の第2象限で、磁界 $H=-\mu_0M_s/2$ まで磁化がまったく減磁しない材料($H_c>\mu_0M_s/2$)で $(BH)_{max}=\mu_0M_s^2/4$ の最大値が得られる。よって、 $(BH)_{max}$ を高めるためには磁化 μ_0M_s の高い材料を選択し、さらに結晶磁気容易軸を完全に配向させ、磁化曲線の第2象限で $-\mu_0M_s/2$ まで磁化が全く下がらないような材料($M_r=M_s$)を作る必要がある。

整合回転モードで磁化反転する Stoner-Wohlfarth タイプのナノ粒子の保磁力の理論限界は異方性磁界 $H_a=2K_1/M_s$ であるものの、現実の磁石で保磁力 H_c が異方性磁界の 50% 超えた報告例はなく、磁石の微細組織の制御により到達できる H_c の上限は $H_c<H_a/2=K_1/M_s$ と考えるのが妥当であろう。よって、材料の磁化を最大限に活かした $(BH)_{max}$ を得るためには、材料の異方性磁界が少なくとも μ_0M_s でなければならないことになる。つまり、磁化の高い材料ほど高い異方性磁界が必要とされ、強磁性相中最大の磁化 $\mu_0M_s=2.4$ T の $Fe_{65}Co_{35}$ 合金を高性能磁石にするためには、少なくとも $H_a>2.4$ T 以上の異方性磁界が必要となる。実際には $Fe_{65}Co_{35}$ 合金の異方性磁界は、その2桁も低いため、FeCo 合金から高いエネルギー積の永久磁石を作ることは不可能であることが分かる。また、磁石の磁化も保磁力も温度とともに減少するので、使用環境で温度上昇するような用途では磁化の消失するキュリー点が使用温度よりも

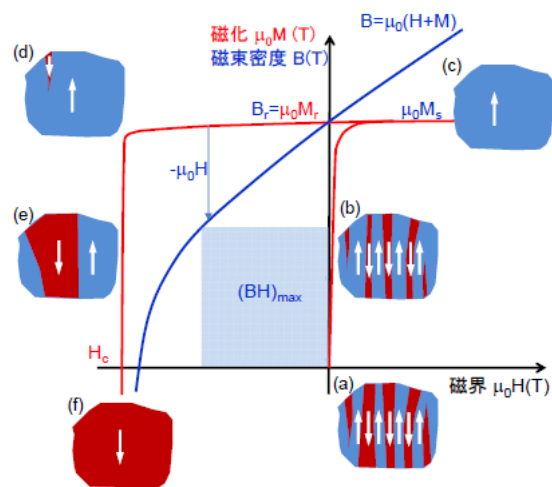


図1 永久磁石の磁化曲線と単結晶粒の磁化反転の模式図

十分に高く、減磁に対する抵抗力である H_c も高くなければならない。

これまで開発されてきた磁石の中で最高の $(BH)_{\max}$ を示すのがネオジム磁石と呼ばれる Nd-Fe-B 系磁石で、この磁石は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を主相として数種類の Nd リッチ相の複相組織で構成される。90%以上の体積分率を持つ主相の正方晶化合物 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が高い磁化 ($\mu_0 M_s = 1.6 \text{ T}$) と高い結晶磁気異方性エネルギー ($K_1 = 4 \text{ MJ/m}^3$) を持つために、磁石材料として実用化された。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の異方性磁界 H_a は 7.7 T であるので、微細組織を最適化して $\mu_0 M_s / 2 = 0.8 \text{ T}$ 以上の保磁力を達成することができれば、理論的には $(BH)_{\max} < \mu_0 M_s^2 / 4$ の最大エネルギー積を取り出すことができる。但し、 $H_c = 0.8 \text{ T}$ であると、使用環境により磁石は減磁してしまうので、保磁力はさらに高い方が望ましい。保磁力が温度係数 0.004/K 程度で温度上昇とともに低下することを考慮すると、使用温度によりさらに高い保磁力が要求される。図 1 のような多数の磁区が存在できる多磁区粒子の単結晶磁石では、表面で異方性の低い欠陥から逆磁区が非常に低い磁界で核生成するために、高い H_c は得られない。保磁力を高めるためには、図 2(a) に示すように、結晶磁気異方性の高い磁石化合物を主相として、主相の微細結晶を非磁性相で覆うような微細構造が必要であると考えられている。主相の結晶磁化容易軸 (c 軸) が無配向の等方性磁石では、残留磁化が $M_r = M_s / 2$ となり、減磁曲線の角形性も悪いので、高い $(BH)_{\max}$ は得られない。一方で、結晶磁化容易軸が一方向に配向している異方性磁石では残留磁化 M_r が飽和磁化 M_s とほぼ同じ値になり、図 1 の磁化曲線にみられるように、第 2 象限でも保磁力 $\mu_0 H_c$ まで全く減磁しない。主相の体積分率を 98% 以上に維持し、高い配向性を実現した焼結磁石で $M_r = 1.55 \text{ T}$ が実現されており、その $(BH)_{\max}$ は実際に $\mu_0 M_r^2 / 4$ で、主相 98% の磁石から期待される 100% の最大エネルギー積を実現していることになる [1]。ところがこのような高配向磁石では保磁力 $\mu_0 H_c$ が 0.8 T と、異方性磁界 ($H_a \sim 7.7 \text{ T}$) のわずか 10% しか出ていない。なぜ、最大エネルギー積は理論限界の 100% を取り出せるのに、保磁力は 10% しか取り出せないのか？ それを理解することが、自動車用 Dy フリー高性能磁石開発につながる。

一般的な Dy フリーの商用磁石の最大エネルギー積は 400 kJ/m^3 程度で、このクラスの磁石の $\mu_0 H_c$ は約 1.2 T である。基本組成は Cu と Al を微量に添加した $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ 合金で、主相の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の化学量論組成 $\text{Nd}_{11.8}\text{Fe}_{82.4}\text{B}_{5.9}$ よりも若干 Nd リッチの合金組成である。走査電子顕微鏡 (SEM) により観察した焼結磁石の微細組織が図 2(b) に示されている。主相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物は暗いグレーのコントラストで観察されており、それに加え Nd リッチ相と総称される明るく観察される粒がある。また主相の結晶粒界からも明るいコントラストが観察され、結晶粒界部分に Nd が偏積していることを示唆している。このような複相構造が焼結磁石の約 1.2 T の保磁力を与えていると考えられている。

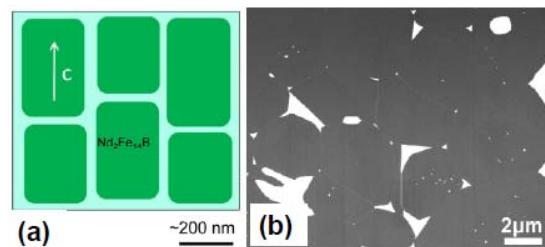


図 2 焼結磁石の理想的な微細構造の模式図と $(BH)_{\max} = 400 \text{ kJ/m}^3$ クラスの商用焼結磁石の SEM BSE により観察された微細組織

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物のキュリー点は 315°C で、結晶磁気異方性も磁化も温度に依存するので、保磁力は温度上昇と共に低下し、室温で 1.2 T の保磁力もハイブリッド自動車用モータの動作温度の 200°C ではわずか 0.2 T 程度にまで低下してしまう。この問題を解決するために開発された磁石が Dy 含有焼結磁石であり、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の Nd の一部を Dy で置換することにより主相の結晶磁気異方性を高め、それにより保磁力を高めている [2]。約 30% の Nd を Dy で置換した焼結磁石の保磁力は 3 T 程度になるが、Dy 置換した $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相では Nd と Dy 反強磁性的結合により磁化が下がり、 $\mu_0 H_c = 3 \text{ T}$ 級の (Nd,Dy)-Fe-B 系磁石で最大エネルギー積は 240 kJ/m^3 程度にまで下がってしまう。現在、この $\mu_0 H_c \sim 3 \text{ T}$, $(BH)_{\max} \sim 240 \text{ kJ/m}^3$ 級の Dy 含有高保磁力磁石がハイブリッド自動

車や電気自動車(HV/EV)の駆動モータ用磁石として使用されている。近年、ハイブリッド自動車と電気自動車の普及により Dy 含有高保磁力磁石の使用量が急激に増加しており、そのために Dy の資源問題が浮上してきた。Dy のクラーク数は Nd の 10%ほどしかなく、その上、資源が特定国に偏在しているために、将来にわたって Dy が安定に供給されるかどうか懸念されるようになってきた。このような理由から Dy を使わずに Nd-Fe-B 系焼結磁石または異方性磁石の保磁力を 3 T 程度に高めることが強く求められている。

2. Dy 粒界拡散法による焼結磁石の保磁力向上

従来の高保磁力焼結磁石は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の Nd の一部を Dy で置換して、主相の結晶磁気異方性を高めようというアプローチであった。 $\mu_0 H_c = 3$ T 級磁石で $\text{Nd}_{10}\text{Dy}_4\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ の合金組成が必要なので、Nd と Dy の反強磁性的結合によって、磁化が $\mu_0 M_s = 1.2$ T 程度まで下がってしまい、 $(BH)_{\max} = 250$ kJ/m^3 程度になってしまう。図 1 に示されるように、反転磁区は結晶粒界の異方性の低い部分から核生成するので、結晶粒界部分の薄い領域の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の Nd の一部を Dy を置換すれば、結晶粒界からの核生成を磁界を高めることができると考えられる。このような観点から、中村らは焼結磁石表面から Dy フッ化物などを結晶粒界に沿って拡散させ、結晶粒界部分の薄い層の結晶磁気異方性を高めて、少ない Dy 量で高保磁力を実現する粒界拡散法を提案した[3]。図 3(a)は Dy 拡散処理前後の焼結磁石の磁化曲線である[4]。拡散処理前の焼結磁石の保磁力は 1042 kA/m ($\mu_0 H_c = 1.3$ T)であるが、表面に 900°C で Dy を蒸着後、500°C で熱処理すると H_c が 1623 kA/m ($\mu_0 H_c = 2.0$ T)に増大しているが、残留磁化 M_r の減少が殆どみられない。よって、 $(BH)_{\max}$ を 400 kJ/m^3 に維持したまま、2 T の保磁力が実現されている。図 3(b)には拡散処理された試料の表面から 400 μm の距離の SEM 背面反射電子像であるが、結晶粒界明るく観察されていると同時に、結晶粒界から 0.5 μm 程度の厚さに背面反射像で明るいコントラストが観察される。この部分は Dy 濃度が高くなった $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のシェルと考えられている。現在、この Dy 拡散法が、最も短時間で実現できる省 Dy 技術として磁石メーカーで実用化されつつある。Dy 粒界拡散法のメリットは Dy 濃度が結晶粒界部分だけで高くなっているために、バルク磁石全体の磁化の減少がわずかで、高いエネルギー積を維持しつつ少ない Dy 量で高保磁力を達成できることにあるが、粒界拡散で Dy を浸透させられる試料厚さには制約がある。大きなバルク試料の場合、粒界拡散といえども長時間の熱処理が必要になってくるので、Dy は粒界部分だけでなく、粒内にも体拡散で進入する。このため、5 mm 程度が試料サイズの限界と考えられている。

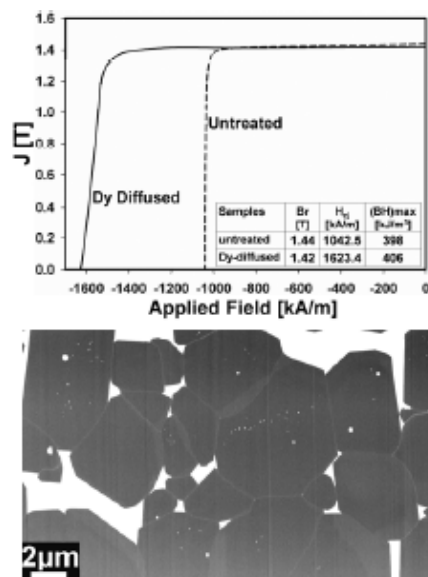


図 3 焼結磁石への Dy 拡散処理による磁化曲線の変化と、Dy 拡散試料の SEM EBS 像[4]

3. Nd-Fe-B 焼結磁石の結晶粒界

焼結磁石は体積分率 10%以下の Nd リッチ相を含む単結晶 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の粉体を磁場中で圧粉し、それを 950~1100°C で焼結することによって製造される。焼結後の結晶粒径は粉体のサイズの約 50%程度粗大化する。焼結後の試料で 0.9 T 程度の保磁力が得られるが、それを 600°C 1 h 程度最適化熱処理することにより保磁力が 20%程度増加する。これまでの SEM, TEM による微細構造解析結果から、この最適化熱処理による保磁力増大のメカニズムは、結晶粒界にそって均一な薄い

(2-3 nm)のNdリッチな粒界層が形成されるためと考えられている[5-8]。Vialらは高分解能SEMによるBSE像観察により、焼結直後では不連続にしか観察されなかったNdリッチな薄い層が、最適化熱処理により連続的に結晶粒界を覆うことを示した[5]。またShinbaらによる高分解能TEM観察では、最適化熱処理された試料の主相の結晶粒界に存在する薄い層はアモルファス構造を持ち、粒界三重点の近傍で厚くなった部分は結晶化していることを報告している[8]。これらの結果から、非磁性のNdリッチな結晶粒界相が図2に示されるように個々の主相間の交換結合を分断し保磁力を向上していると予想されるが、これまでの研究ではこれらのNdリッチ相の組成・磁性ならびに保磁力最適化に必須の微量添加元素Cuの役割については明らかになっていなかった。

図4に400 kA/m³級の焼結磁石の(a)焼結後($\mu_0 H_{cJ} \sim 0.9$ T)と(b)焼結後最適化熱処理された焼結磁石($\mu_0 H_{cJ} \sim 1.2$ T)の高分解能電子顕微鏡(HRTEM)像を示す。焼結後の試料の結晶粒界は2つの方位の結晶が直接接する結晶の界面であるが、最適熱処理を加えた試料では結晶粒界にそって3 nm程度のアモルファス相が均一に形成されていることがわかる[6]。最近、Sepehri-Aminらは、焼結後と最適化熱処理後の焼結磁石の結晶粒界組成を

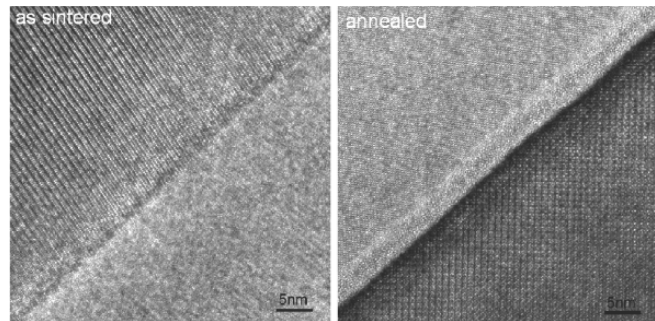


図4 (BH)_{max}=400 kJ/m³クラスの市販Nd-Fe-B磁石の焼結まま材と最適化熱処理材の結晶粒界のHRTEM像[6]

3次元アトムプローブにより定量的に解析し、この粒界相のRE濃度は約35at.%であり、FeとCoの強磁性元素の濃度が67at.%にも達していることを報告している[9]。この濃度はTEM/EDSから予測されていた値[7]よりもはるかに高く、これまで粒界層が非磁性であるとしてきた仮定を再検討する必要があると考えられる。アトムプローブで決定されたNd₃₀Fe₆₆B₃Cu₁と同一組成の薄膜を作成し、その構造と磁性を測定したところ、構造はアモルファスで $\mu_0 M \sim 0.5$ T程度の強磁性であることが分かった[9]。よって、最適化熱処理後の焼結磁石のNd₂Fe₁₄B結晶は2 nm程度のソフト層を通して、交換結合していると考えられる。微量添加されたCuは最高2 at.%程度まで粒界相/Nd₂Fe₁₄B相境界に偏析しており、このCuの偏析が焼結磁石の最適化熱処理によりNdリッチな結晶粒界層が形成されるメカニズムに大きく関わっていると思われる。

図5は焼結直後と最適化熱処理後における焼結磁石の微細組織変化を模式的に示した図である[9]。焼結直後の試料では粒界三重点に酸化物Ndリッチ相の粒があり、そこから二粒子粒界への鋭角部分のところに金属Nd相が存在する傾向がある。金属Ndリッチ相中にはNdCuと考えられる析出物が粒内と界面に存在している。

二粒子粒界にはNdが偏積しているものの、粒界層は連続的には形成されていない。よって、Nd₂Fe₁₄B結晶粒は隣接する粒子と交換結合しているのが妥当である。NdとNdCuは540°Cで共晶反応を示すためにNdCu/Ndが最適化熱処理段階で液相となり、それが結晶粒界に浸透し均一な粒界層を形成すると考えられる。実際、Nd-Cu、Nd-Fe-Cu系ともにdhcp-Ndと

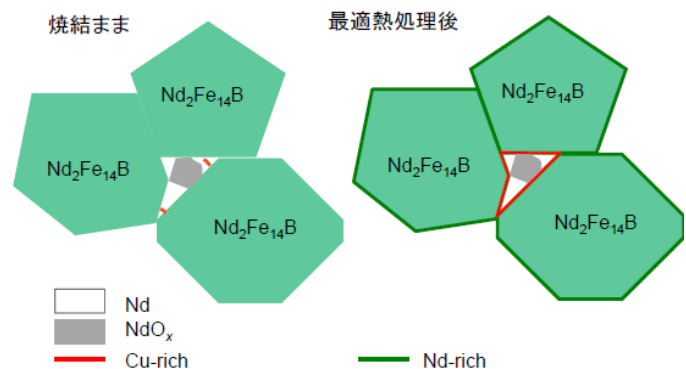


図5 焼結磁石の焼結後と最適化熱処理後の微細組織の変化の模式図。文献[9]から。

低温共晶を示す相(NdCu, Nd₅Fe₁₃Cu)が存在し、Vial らの DSC 測定でも明瞭に低融点共晶が観察されている[5]。そのとき NdO_x, Nd₂O₃ などの酸化物 Nd リッチ相は固相として残り、酸化物 Nd リッチ粒と Nd₂Fe₁₄B 界面にも Nd-Cu が偏積すると考えられる。毛管現象により、液相となった Nd-Cu 合金が結晶粒界ならびに酸化物/Nd₂Fe₁₄B 界面に浸透し、Fe を固溶して固相となったのが、アモルファス粒界相である。液相からアモルファス固相に変態する際に、Nd-Cu に固溶していた Cu が粒界層/Nd₂Fe₁₄B 界面に偏積する。これまで粒界層は非磁性であり、これが Nd₂Fe₁₄B 粒間の磁気的交換結合を分断した結果、H_c が上昇するとされていた[5,8]。しかしながら、アトムプローブの定量解析により薄い粒界層は強磁性である可能性が指摘されている[9]。Shinba によるローレンツ TEM 観察[8]や Ono らによる走査型透過 X 線顕微鏡(STXM)によっても[11]焼結磁石の結晶粒界を通して磁区が連続的に繋がっていることが報告されており、焼結磁石の結晶粒が最適化熱処理に磁気的に分断された結果保磁力上がるとする説は再考が必要であろう。

4. 保磁力の結晶粒径依存性

$(BH)_{\max}=400 \text{ kJ/m}^3$ 級焼結磁石の保磁力は 1.2 T 程度であるが、これは Nd₂Fe₁₄B の異方性磁界 7.7 T の 20%にも満たないことから、微細組織を最適化すれば更に高い保磁力が得られるのではないかと考えられ、Dy を使わずに高保磁力を達成しようとする研究が盛んになってきている。焼結磁石の保磁力が結晶粒径の微細化とともに増加することは古くから良く知られている。図 6 は過去の文献から Dy を含まない Nd-Fe-B 系異方性焼結磁石と異方性 HDDR 磁粉の $\mu_0 H_c$ の変化を結晶粒径に対して整理した図である[12]。文献番号を示しているデータは最近のデータである。Ramesh らは磁化反転が反転磁区の核生成によるとの仮定のもとで、結晶粒の表面積による核生成の頻度確率から焼結磁石の保磁力は粒子の面積の対数に反比例することを保磁力の結晶粒径依存性の根拠にしている [13,14]。この保磁力の結晶粒径依存性は粒径 3-5 μm までは実験的に成り立つものの、図 6 に示されるようにその後急激に結晶粒径の減少とともに H_c が下がり始める[18]。この H_c が下がり始める結晶粒径は焼結磁石中の酸素量によって大きく変化することも知られており、臨界粒径以下で表面に反転磁区の核生成サイトとなる欠陥が増えるか、結晶粒間の磁気結合が強まることを示唆している。この臨界粒径は Nd₂Fe₁₄B 相の単磁区粒子サイズよりも一桁も大きいことから、結晶粒間の磁気結合を分断すれば H_c は単磁区粒子サイズまで上昇し続けると考えられる。

Li らは結晶粒径 4.5 μm で $\mu_0 H_c=1.7 \text{ T}$ の焼結磁石と結晶粒径 3.0 μm で保磁力が $\mu_0 H_c=1.6 \text{ T}$ に低下し始めた微結晶粒焼結磁石 SEM の BSE 像のコントラストから Nd リッチ相を金属 Nd とネオジ酸化物(NdO_x)に分類し、保磁力低下の観察された 3 μm の結晶粒の焼結試料では Nd リッチ相が大部分酸化物になってしまっていることを示した[19]。その結果、臨界粒径以下の焼結磁石の Nd リッチ相が大部分酸化物として三重点に固定されてしまい、Cu を添加しても低温共晶が現れなくなり、最適化熱処理においても適度な粒界層、界面層が形成されなくなると考えた。前節で述べたように、最適化熱処理で保磁力を上げるためには、Cu と低融点共晶を形成する金属 Nd リッチ相(Nd)が三重点に存在している必要がある。つまり Cu を含む金属 Nd リッチ相が焼結直後の試料に酸化されずに残存し、最適化熱処理時に粒界層形成の Nd 溜めの役割を果たす必要

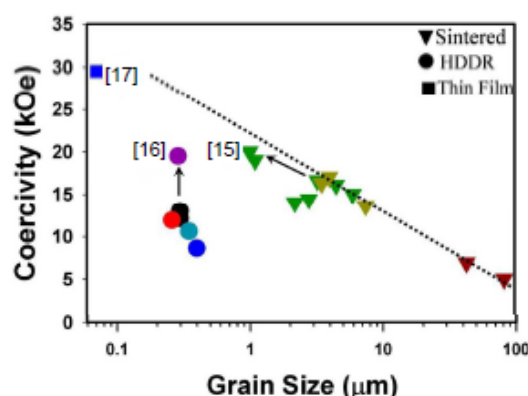


図 6 過去の研究から整理された異方性磁石(焼結磁石と HDDR 磁石粉)の結晶粒径と保磁力の関係。図中、番号で示されているのが最近の文献による値。文献[12]から再録。

があることを示唆している。焼結磁石の結晶粒径は粉体の 50%大きくなるので、 $3\mu\text{m}$ の結晶粒を達成させるためには $2\mu\text{m}$ の粉体が必要となるが、このような超微細な粉体は酸素と非常に反応しやすくなり、微細な Nd リッチ相が大部分酸化された結果、最適化熱処理においても適度な粒界面層、界面層が形成されなくなつたと考えた。つまり、 3mm 以下の焼結磁石で高保磁力を達成するためには、プロセス中に徹底した酸素の管理を行わなければならないことを示唆している。

最近、宇根らは、ジェットミリングを He 雰囲気中でおこなうことにより、 $1\mu\text{m}$ 以下の粉体を作製し、さらに、酸素量を制御した不活性ガス雰囲気中でプレス焼結により平均粒径 $1\mu\text{m}$ の焼結磁石を作製し、 $\mu_0H_c=2\text{ T}$ の保磁力を達成している (図 6 の[15])。図 10 に $\mu_0H_c=1.9\text{ T}$, $(BH)_{\text{max}}=400\text{ kJ/m}^3$ の平均粒径 $1\mu\text{m}$ の超微結晶粒焼結磁石の SEM による BSE 像と、その連続セクションにより得られた SEM トモグラフィーを示す[20]。Nd リッチ相は粒界と粒界三重点でバランスよく分散して分散している。結晶粒界には厚みのある Nd リッチ相と、薄い Nd リッチ層が存在し、前者は RE 濃度が 50%以上あるので非磁性相と思われる。SEM トモグラフィーで黄色の Nd リッチ相により主相の粒が分断されている様子が可視化されている。暗い黄色でしめされているのは酸化物ネオジリッチ相であり、それらは三重点の中心近くに存在している。

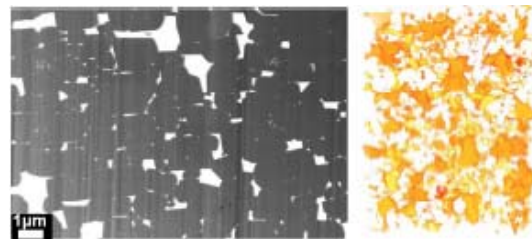


図 7 $1\mu\text{m}$ の焼結磁石の SEM BSE 像と Ga イオンビームによる連続セクションから得られた 3 次元トモグラフィー。文献[7]のデータから。

5. HDDR プロセスによる超微細結晶 Nd-Fe-B 磁粉

焼結磁石の結晶粒を微細化するためには、粉体自体を粒径の 60%程度にまで微細化しなければならない。孤立粒子を単磁区粒子径の約 240 nm まで微細化すると、粒内からは磁壁は消失し、ほぼ全ての磁区は結晶粒界上に存在することになる。このような微細な結晶粒径を持つ磁石ができれば、保磁力は多磁区粒子の集合体の焼結磁石よりはるかに高くなると期待される。図 6 の保磁力のサイズ依存性を単磁区粒子径まで外挿すると、 240 nm の単磁区粒子径で 2.5 T 以上の保磁力が期待される。しかし、このような超微細粒焼結磁石を製造するためには粉体のサイズを 130 nm にまで微細化しなければならず、発火の危険性があるだけでなく酸化の影響も大きくうけると予想され、現実的でない。

超微細結晶異方性磁石の製法として再度注目され始めたのが、HDDR プロセスによる磁粉製造法である。HDDR 法はもともと 1989 年に武下と中山によって開発された手法であり[21]、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の単結晶粉を水素化させ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{NdH}_2 + 12\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$ の不均化反応により 3 相の超微細組織を形成し、その後、水素脱離再結合反応 $2\text{NdH}_2 + 12\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{H}_2$ により $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を再度得る方法である。反応前はほぼ単結晶であった粉体の中に 200 nm 程度の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の結晶粒を当初の単結晶の c 軸方向に配向させることができる[22]。サイズが $60\mu\text{m}$ 程度で、若干 Nd リッチ組成の粉体に水素化・脱水素化反応を行わせるので、酸素に接触するのは粗大な粉体の表面だけで、HDDR により細分化された結晶粒界は直接酸素に接触しないために、結晶粒界自体は酸化の影響を受けない。このような HDDR 粉はその微細な結晶粒界から、比較的高

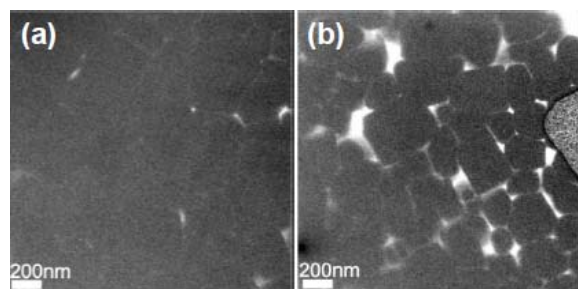


図 8 Nd-Cu による拡散処理前後の HDDR 磁粉の TEM エネルギーフィルター像。文献[16]から。

い H_c を示す上に、結晶粒が配向しているのに、異方性ボンド磁石用原料として使われている。このような超微細粒異方性粉を磁場配向して焼結することができれば、超微細粒異方性焼結磁石を製造することは原理的には可能であるが、現状の HDDR 磁粉の結晶粒径は $Nd_2Fe_{14}B$ 相の単磁区粒子径とほぼ同等の 250 nm 程度であるのに、その保磁力は最大 1.6 T 程度と、結晶粒径の割には低い。図 6 示したように、HDDR による異方性磁粉の結晶粒径はほぼ $Nd_2Fe_{14}B$ 相の単磁区粒子サイズであるのに、その保磁力は高々 1.3 T 程度で、焼結磁石の保磁力の結晶粒径依存性を単磁区粒子径にまで外挿した値の半分程度でしかない。これは前述したように結晶粒界相が強磁性相であり、HDDR 粉の保磁力メカニズムが磁壁のピンギングによるためであると考えられる。仮に焼結磁石で観察されたのと同じような Nd, Cu 濃度の高いアモルファスの結晶粒界相が均一に形成させ、HDDR 粉の $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶粒間の交換結合を分断することができれば、Dy などの重希土類元素を使わなくても 3 T 程度の保磁力を得ることができるものと期待される。このような発想から Sepehri-Amin らは、結晶粒 250 nm の HDDR 粉に低融点の Nd-Cu 共晶合金を混ぜて、それを加熱することにより、液相の Nd-Cu を結晶粒界に沿って浸透させ、HDDR 粉の結晶粒界を調質した[16]。その結果、異方性 HDDR 粉でほぼ 2 T の保磁力が達成できることを示した。図 8 に Nd-Cu 拡散処理前後のエネルギーフィルター TEM による Nd マップを示している。エネルギーフィルター像で Nd-Cu の拡散により黒く観察される $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶の間の Nd の強度が増加していることから、個々の $Nd_2Fe_{14}B$ 粒が Nd リッチ相により分断されている様子が明瞭に観察される。その結果得られた保磁力が、図 6 の[16]で示されているが、従来の HDDR 磁粉をはるかに超える保磁力が達成されていることが分かる。焼結磁石の保磁力の 250 nm への外挿値には達していないが、Dy なしで HDDR 磁石粉の保磁力が 2 T まで上がるという実験事実は心強い。

6. モデル薄膜実験による高保磁力のデモンストレーション

これまでの考え方からすると、 $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶を単磁区粒子サイズにし、個々の結晶の磁気結合（交換結合と静磁結合）を分断すれば現状の Nd-Fe-B 磁石の保磁力よりもはるかに高い値が得られると期待される。実際、Nd 濃度を高めた $Nd_{13}Fe_{75}B_6Ga_1$ 合金の急冷箔帯で残留磁化は低いものの 4 T をも超える保磁力も報告されている[23]。微細構造の検討は全くなされていないが、おそらく $Nd_2Fe_{14}B$ ナノ結晶が Nd リッチ相に完全に埋め込まれた構造をもっているものと想像できる。異方性磁石でも界面ナノ組織を制御すれば、今後さらに保磁力は伸びる筈で、実験的に Nd-Fe-B 異方性磁石の保磁力の上限を知るのは実用磁石開発の目標設定のために有用である。Sato らは Nd-Fe-B 薄膜に Nd-Cu 合金膜を積層し、熱処理することにより Nd-Cu リッチ層が $Nd_2Fe_{14}B$ 粒の結晶粒界に形成することにより、保磁力が 2.6 T まで向上することを報告している[24]。Cui らは Ta に強く [001] 配向した Nd-Fe-B 薄膜を成膜し、平均粒径 50 nm 程度の $Nd_2Fe_{14}B$ 相と Nd リッチ相の複相組織で HDDR 磁石と同等の 1.4 T の保磁力を確認、その膜に低温共晶を形成する Nd/Cu ならびに Nd/Ag 膜を積層し、それを拡散処理することによりほぼ 3 T の保磁力を得た[17]。図 9 に Nd/Ag 拡散処理された Nd-Fe-B 薄膜の面内と断面 TEM 像が示されている[17]。40 nm

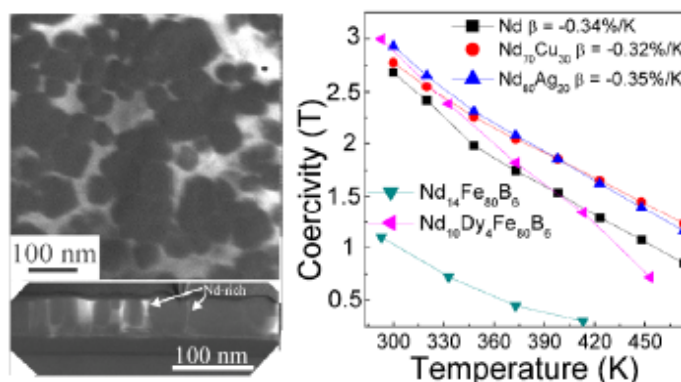


図 9 Nd/Ag により拡散処理した Nd-Fe-B 垂直磁化膜の断面ならびに面内 TEM のエネルギーフィルター像と保磁力の温度依存性。文献[17]から。

程度の粒径の柱状粒子が Nd リッチ相に分断されており、粒子間の交換結合分断されている可能性が高い。注目すべきは保磁力の温度依存性で Dy フリーでありながら、室温の保磁力は 3 T、ハイブリッド車の駆動モーターの動作温度とされている 200°C でも 1.2 T の保磁力を維持しており、室温保磁力 3 T の Nd₁₀Dy₄Fe₈₀B₆ 焼結磁石よりも高温特性が優れている。保磁力の温度係数は -0.32%/K であり、通常の焼結磁石の温度係数-0.4%/K よりも低い。

7. おわりに

最近の微結晶粒異方性 Nd-Fe-B 磁石の研究動向をみると、Dy を使わなくても 2.5 T 級のネオジム磁石が遠からず実現されるように思える。それには、磁石組織をマイクロから原子レベルで理解し、高保磁力を実現するための理想的な微細組織を決定し、それを目標としたプロセスを計画するということが目標達成の近道と思える。

本稿は、NEDO 希少金属代替材料開発プロジェクト「希土類磁石向けディスプレイ用低減技術開発」、文部科学省元素戦略プロジェクト「低希土類元素組成高性能異方性ナノコンポジット磁石の開発」、及び、NIMS-トヨタ次世代自動車材料研究センターの研究の一環として、大久保忠勝、H. Sepehri-Amin、W. B. Cui 博士らと共同で実施した研究に基づいている。

1. 播本大祐、松浦裕：日立金属技法 23 (2007), 69.
2. M. Sagawa, S. Hirosawa, K. Tokuhara, H. Yamamoto, S. Fujimura, Y. Tsubokawa, and R. Shimizu, *J. Appl. Phys.* 61 (1987), 3559.
3. H. Nakamura, K. Hirota, M. Shima, T. Minowa, M. Honshima, *IEEE Trans. Magn.* 41 (2005), 3844.
4. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, and K. Hono, *J. Appl. Phys.* 107, 09A745 (2010).
5. F. Vial, F. Joly, E. Nevalainen, M. Sagawa, K. Hiraga, K. T. Park, *J. Mag. Mag. Mater.* 242 (2002), 1329.
6. W. F. Li, T. Ohkubo, and K. Hono, *Acta Mater.* 57 (2009), 1337.
7. W.F. Li, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, N. Hase, and K. Hono, *Acta Mater.* 59 (2011), 3061.
8. Y. Shinba, T. J. Konno, K. Ishikawa, K. Hiraga, and M. Sagawa, *J. Appl. Phys.* 97, 053504 (2005).
9. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima and K. Hono, *Acta Mater.* submitted.
10. W. J. Mo, L. T. Zhang, Q. Z. Liu, A. D. Shan, J. S. Wu, M. Komuro, *Scripta Mater.* 59 (2008), 179.
11. 小野寛太、荒木暢、矢野政雄、宮本典孝：まてりあ 50 (2011), 379.
12. 宝野和博、大久保忠勝、H. Sepehri-Amin, *日本金属学会誌*(2011)、印刷中。
13. R. Ramesh and K. Srikrishna, *J. Appl. Phys.* 64 (1988), 6406.
14. R. Ramesh, G. Thomas, and B. M. Ma, *J. Appl. Phys.* 64 (1988), 6417.
15. Y. Une, M. Sagawa, *The 21st Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and Their Applications*, Bled, Slovenia, 2010.
16. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, N. Nozawa, S. Hirosawa and K. Hono, *Scripta Mater.* 63, 1124 (2010).
17. W. B. Cui, Y. K. Takahashi, and K. Hono, *Acta Mater.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.09.006>
18. P. Nothnagel, K. H. Müller, D. Eckert, and A. Handstein, *J. Mag. Mag. Mater.* 101 (1991), 379.
19. W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, and M. Sagawa, *J. Mag. Mag. Mater.* 321 (2009), 1100.
20. H. Sepehri-Amin, Y. Une, T. Ohkubo, K. Hono and M. Sagawa, *Scripta Mater.* 65, 396 - 399 (2011).

21. T. Takashita and R. Nakayama, Proceedings of the 10th International Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, Kyoto, 1989, Vol. 1, p. 551.
22. R. Nakayama, T. Takeshita, M. Itakura, N. Kuwano, and K. Oki, J. Appl. Phys. 76 (1994), 412.
23. I. Ahmad, H. A. Davies, R. A. Buckley, Mater. Lett. 20 (1994), 139.
24. T. Sato, N. Oka, T. Ohsuna, Y. Kaneko, S. Suzuki, and T. Shima, J. Appl. Phys. 110 (2011), 023903.