

ジスプロシウムを使わない高保磁力ネオジム磁石に向けて

物質・材料研究機構 元素戦略磁性材料研究拠点 宝野和博

1. はじめに

1982年に佐川真人が発明した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物を主相とするネオジム磁石は[1]、資源的に豊富な Nd と微量の B を含む Fe 基の合金であり、当時先行していた Sm-Co 系磁石よりも安価でより高性能なために、発明後すぐに工業化され高性能磁石市場を席卷した。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相は飽和磁化 $\mu_0 M_s = 1.6 \text{ T}$ 、結晶磁気異方性エネルギー $K_1 \sim 4.4 \text{ MJ/m}^3$ を持つ化合物であり、この相を微細化して結晶を非磁性相で覆った微細構造を造り込むことにより、永久磁石として必要な特性が得られる。磁石をモータや発電機の回転子の磁界発生のために使用するとき、磁石の磁化方向に反対の減磁界が掛かるが、これが磁石の保磁力よりも高くなると、減磁されてしまう。そのため、モータや発電機などで使用される磁石は減磁界よりも高い保磁力を持っていなければならない。磁石の保磁力は結晶磁気異方性 K_1 を飽和磁化 M_s で割った異方性磁界 $H_A = 2K_1/\mu_0 M_s$ を物理限界とするが、工業的に製造される磁石ではその 1/3 程度を上限と見なすのが妥当である。よって、 $H_A \sim 7.7 \text{ T}$ の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物を使った磁石では、微細構造を最適化すると 2.5 T 程度の保磁力は達成できると期待される。保磁力とともに、磁石特性として重要なのが最大エネルギー積 $(\text{BH})_{\text{max}}$ と呼ばれる性能指数で、この上限は $(\text{BH})_{\text{max}} > \mu_0 M_r^2/4$ となる。ここで $\mu_0 M_r$ は磁石が外部磁界の無いときに持つ磁化の値で、残留磁化と呼ばれる。つまり、磁石が外部にどれだけの磁力を出せるかの目安になる。高い $(\text{BH})_{\text{max}}$ を持つ磁石では小さな体積で高い磁力を得ることができるので、磁石を使う機器の小型化が可能となる。例えば、ハードディスクなどの電子機器では小型化が必須となるので、高価であってもネオジム磁石を使う以外にない。このため、2005年の統計ではネオジム磁石の最大の用途はハードディスクドライブのヘッドを駆動するボイスコイルモータであった。モータや発電機の小型化は省エネ・高効率にも繋がるので、ハイブリッド自動車や電気自動車用の駆動モータでもネオジム磁石が使われるようになり、近年のネオジム磁石最大の用途はモータに置き換わった。

このことから、ネオジム磁石に新たな技術課題が生まれた。ハイブリッド車の駆動モータでは磁石の動作温度が 200°C まで上がるので、キュリー温度がわずかに 312°C の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物を使った磁石では保磁力が 0.2T 程度まで低下してしまい、使用温度で減磁してしまう。このネオジム磁石の耐熱性の問題を解決するために開発されたのが、Nd の一部を Dy で置換した (Nd,Dy)-Fe-B 系磁石である[2]。Dy を含まない焼結 Nd-Fe-B 磁石の保磁力が 200°C において約 0.2 T まで低下してしまうのに対して、Nd の 33% を Dy 置換した磁石では 200°C において約 0.8 T の保磁力が得られる。この保磁力はモータや発電機が動作しているときに磁石にかかる減磁界よりも高い。但し、Dy と Fe のスピンは反強磁性結合するために、Dy の Nd 置換による高保磁力化は磁化または $(\text{BH})_{\text{max}}$ の低下を伴う。これまでハイブリッド車の駆動モータ用には、Dy を全体で 8% 程度使う Dy 含有ネオジム焼結磁石が使われてきたが、最近になって重希土類元素の資源問題が浮上し Dy を使わずに高保磁力を得られる Nd-Fe-B 系磁石を開発することが重要な課題となってきた。希土類元素に分類される Nd のような軽希土類元素については世界的な資源量は豊富で、2010年に政治問題で一時的に高騰した Nd の価格も安定化している。資源的な観点からも Nd を代替する必要性はない。一方、Dy や Tb などの重希土類元素は資源量が限られる上に、採掘可能な鉱床が中国に偏在しており、重希土類元素を使わずに、現在の 8% Dy 含有ネオジム磁石と同等以上の特性を出す Dy フリーネオジム磁石の開発は日本の自動車産業のためにも重要である。

2. 結晶粒微細化によるネオジム磁石の高保磁力化

現在工業的に用いられている高性能ネオジム磁石の大部分は微細な $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Nd}$ の粉を磁場中配向指させ固化した成形体を焼き固めた焼結磁石である。長年の研究でネオジム焼結磁石の保磁力は焼結体の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の結晶粒径の微細化とともに増加することが知られている。図1は過去の文献から Dy を含まない Nd-Fe-B 系焼結磁石と後述する熱間加工磁石の保磁力 $\mu_0 H_c$ の変化を結晶粒径に対して整理した図である[3]。Ramesh らは焼結磁石において $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶が非磁性の結晶粒界相により磁氣的に分断されているという仮定のもと、磁性粒子表面における磁区の核生成頻度が表面の欠陥密度に支配されると考え、保磁力は平均粒径の2乗の対数に反比例($1/\ln D^2$)することを導き出し、実験的にもその傾向を示した[4]。最近の焼結磁石の詳細な微細構造解析結果によると、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶が強磁性粒界相を介して交換結合していることが明らかとされ[5]、Ramesh らの仮定が現実の磁石で成立しないことが分かっている。最近のマイクログネティクスシミュレーションでは、粒径の依存性は磁化反転した隣接粒子からの漏洩磁界の粒径依存性が原因である可能性が示唆されている[6]。図1に示されるように、焼結磁石の保磁力の結晶粒依存性は粒径 $3 \mu\text{m}$ までは実験的に成り立つが、それ以下では結晶粒径の減少とともに急に保磁力が下がり始める。このときの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[7]、これは臨界粒径以下で焼結磁石に副相として生成するネオジリッチ相の大部分が酸化され、結晶粒界に均一にネオジリッチ相が形成されなくなることに原因があるとされた[8]。この $3 \mu\text{m}$ という臨界粒径は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の単磁区粒子サイズよりも一桁も大きいことから、焼結磁石の微細化に伴う酸化物形成など微細組織の変化を制御すれば保磁力は単磁区粒子サイズまで粒径の減少とともにさらに上昇し続けると考えられた。

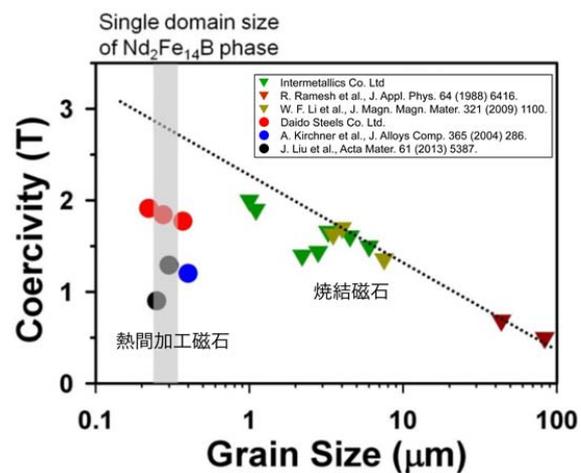


図1 焼結磁石と熱間加工磁石における保磁力の結晶粒径依存性

最近、宇根らは、He 雰囲気中でジェットミリングをおこない $1 \mu\text{m}$ 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を行い、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の焼結磁石で $\mu_0 H_c = 2 \text{ T}$ の保磁力を達成している(図1赤丸で囲んだデータ)[9]。このように、焼結磁石でも超微細粉を作製し、酸素を厳密に制御したプロセスで焼結磁石を作製すれば、結晶粒径相応の保磁力が得られることが実験室レベルでは示されている。しかし、 $H_c \sim 2.5 \text{ T}$ を目指すには、ネオジリッチ相の酸化を制御して、さらなる結晶粒の微細化が必要であり、そのためには $< 1 \mu\text{m}$ 以下の粉体を厳密に酸素管理した雰囲気で大気に扱う必要があり、その工業的なハードルは高い。

3. 熱間加工磁石の高保磁力化

結晶粒径 $0.3 \mu\text{m}$ 程度の超微結晶ネオジム磁石を工業的に製造する方法に水素不均化脱離再結合 (HDDR)法と熱間加工法がある。HDDR 法は 1989 年に武下と中山によって開発された手法であり[10]、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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。反応前は単結晶であった $60 \mu\text{m}$ 程度の粉体の中に、初期の結晶と同じ方位を持って配向した 200 nm 程度の超微結晶異方性磁粉を作製できる[11]。この場合、酸素に接触するのは粗大な粉体の表面だけで、 200 nm 程度に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径により比較的高い H_c を示し、結晶粒が配向しているので、異方性ボンド磁石用原料として使われている。とはいうものの、HDDR 磁粉の保磁力は高々 1.6 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。つまり、HDDR 磁粉は結晶粒径から期待されるほどの高い保磁力を出していないことになる。これは HDDR 磁粉の結晶粒界が強磁性で、個々の微結晶粒が交換結合しているためであることが示された[12]。つまり、結晶粒界を非磁性相に改質すれば、さらに高い保磁力が期待される。このような視点から、Sepehri-Amin ら[13]と三嶋ら[14]は独立に、HDDR 粉に低融点の Nd-Cu 共晶合金を結晶粒界に沿って浸透させ、粒間の交換結合を弱めることにより、異方性 HDDR 粉でほぼ $\mu_0 H_c \sim 2 \text{ T}$ の保磁力が達成できることを示した。この手法を使った高保磁力 HDDR 粉を用いたボンド磁石用材料はマグファインという商標で愛知製鋼で量産されている[15]。しかし、HDDR 磁石では異方性が低いために残留磁化が低く、保磁力を維持したまま固化成形・焼結で焼結磁石に匹敵する保磁力と残留磁化は実現されていない。

一方、液体急冷法を用いると $20\text{-}50 \text{ nm}$ 程度の等方的なナノ結晶組織を持つ箔帯を得ることができる[16]。このようなナノ結晶 Nd-Fe-B 合金は結晶磁化容易軸が等方的に分散した等方性磁石であるので、保磁力は高いが残留磁化が低い中特性のボンド磁石用原料として使用されている。1985 年に Lee はこの等方性液体急冷粉を圧粉、熱間押し出しすることにより、結晶粒が c 面に扁平に成長し、結晶磁化容易軸の c 軸が扁平面の垂直方向に強く配向することを見出し、超微結晶異方性磁石の可能性を示した[17]。大同特殊鋼のグループはこの熱間加工磁石の量産に成功し、焼結磁石対比で高い保磁力が得られることを示したが、その保磁力は HDDR 磁石同様、結晶粒の微細さから期待されるほどではない。また、また Nd 濃度を上げる組成改善により高保磁力化を指向すると、磁化が顕著に低下してしまう[18]。図 1 に示すように、熱間加工磁石の結晶粒は焼結磁石よりも一桁以上小さいにもかかわらず、保磁力は粒径 $1 \mu\text{m}$ の焼結磁石にも届かない。Sepehri-Amin らは HDDR に適した $\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$ の共晶合金拡散法を熱間加工磁石にも適用し、保磁力を 2.3 T にまで飛躍的に高めることが出来ることを示した[19]。しかしながら、この方法では結晶粒界に形成する非磁性相の体積分率が増えるために、磁化が著し低下する。また $\text{Nd}_{60}\text{Dy}_{20}\text{Cu}_{20}$ 共晶合金を用いることで、保磁力は 2.6 T にまで高められることも示した[20]。これらの実験はいずれも 2 mm 厚程度の薄板を用いて行われたが、秋屋らは 5.6 mm の厚みの熱間加工ネオジム磁石に $\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$ 合金粉を塗布し、それを 650°C 熱処理することにより共晶合金拡散

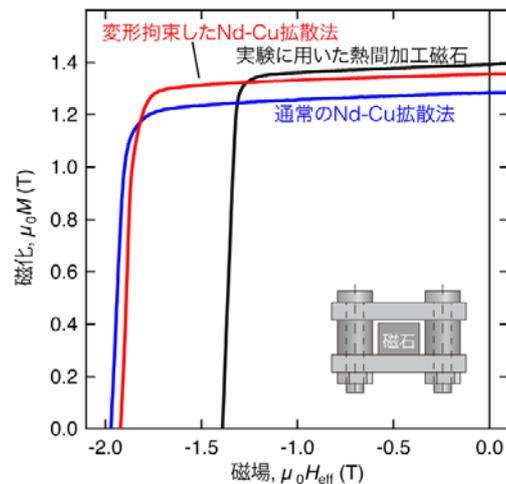


図2 Nd-Cu 共晶合金拡散処理前後の減磁曲線の比較。通常の拡散処理および変形拘束拡散処理を行った結果が、それぞれ青色および赤色で示されている。

処理することにより共晶合金拡散

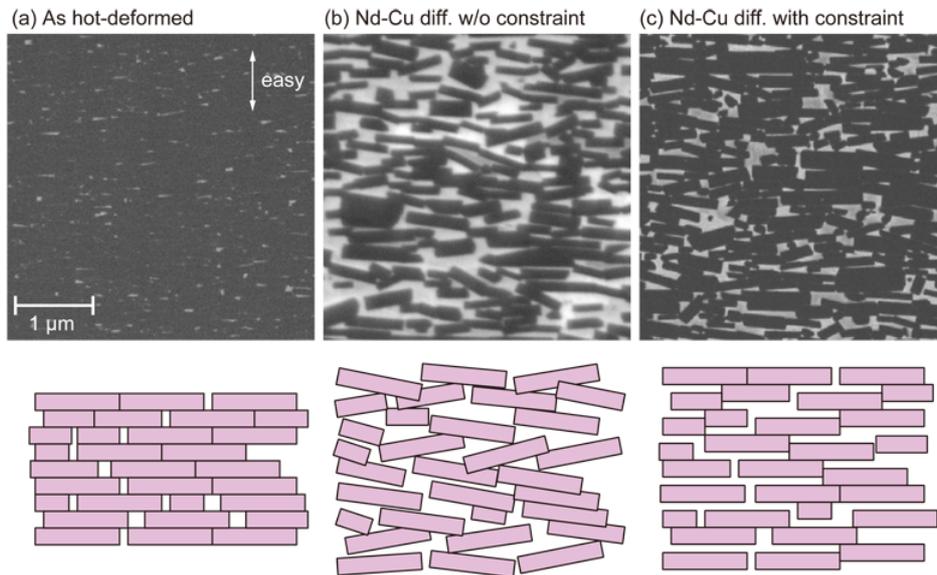


図3. $\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$ 合金による拡散処理前後の熱間加工磁石の微細組織の比較。暗く観察されているのが $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の結晶で、白く観察されるのが Nd。扁平な $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒子の磁化容易軸は扁平な面の垂直方向に向いている。(a)の拡散処理前の磁石では大部分が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の扁平結晶で埋め尽くされていて、Nd は少ししか観察されない。(b)は Nd-Cu 合金で拡散処理した磁石で、白い Nd(Cu)の量が増えて、これらが $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の結晶を覆っている。(c)は膨張拘束を加えて拡散処理した磁石で白い Nd(Cu)の量が少ないが、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ は扁平面に垂直な方向で Nd(Cu)により分断されている。Nd-Cu 拡散処理後は磁化容易軸が分散するが、膨張拘束拡散処理後の結晶配向は処理前と同じ程度に改善されている。

法が実用的なサイズバルク磁石にも適応可能であることを示した[21]。バルク試料を用いた実験で、Nd-Cu, Pr-Cu 共晶合金拡散を行うと、粒間ネオジリッチ相が結晶の扁平面に沿って形成され、それらが面の厚み方向にのみ成長し、試料の膨張が c 軸方向にだけ起こることを見出した。共晶合金拡散により保磁力増加に伴って磁化が下がるのは、この非磁性相の体積分率が增加することによることに注目し、秋屋らは図2の挿入図に示されるように共晶合金拡散処理にともなう膨張を治具を用いて拘束し、磁化の減少を最小限に止めた[22]。図2に $\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$ 共晶合金で拡散処理前の熱間加工磁石の減磁曲線と通常に拡散処理した試料と拡散処理中の膨張変形を拘束した試料の減磁曲線が示されている。拡散処理前の熱間加工磁石の保磁力は 1.40 T、残留磁化は 1.39 T である。通常の拡散処理では、保磁力は 1.97 T まで高まるが、残留磁化は 1.27 T まで減少する。図3は熱間加工ネオジウム磁石を側面観察した走査電子顕微鏡写真である。この写真で暗く観察されているのが磁性を担う $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の結晶で、白く観察されるのが磁性を持たない Nd の粒間層である。図3(a)に見られるように、拡散処理前では非磁性の Nd の比率が少なく、各磁石粒子が直接接触し、磁氣的に結合している。通常の拡散処理後(図3(b))では、粒界層が扁平な磁石粒子に沿って形成され、面に垂直方向に厚さが増加する。また、大量の非磁性合金が浸透するために磁石粒子の配向に乱れが生じ、8.6%も残留磁化が低下している。つまり、NdCu の拡散処理により耐熱性の指標となる保磁力が増加しても、磁石の性能指数の最大エネルギー積が低下する。一方、拡散処理による膨張を治具で拘束した場合には、保磁力を 1.92 T まで高めながらも、残留磁化の低下を 1.36 T に止めている。

これは、浸透する Nd-Cu 相の量が適度に抑制され (図 3 (c))、同時に磁石粒子の配向も保たれて、残留磁化の低下も 2.6 %に抑えられるためである。この熱間加工磁石は結晶粒径が通常の焼結磁石の 1/20 であることから、保磁力の温度依存性で焼結磁石にない特徴が現れた。

図 4 に、Nd-Cu の拡散処理前後の熱間加工磁石と市販の焼結磁石における保磁力および最大エネルギー積の値の温度変化が示されている。Nd-Cu の拡散処理を行った熱間加工磁石の室温での保磁力は、Dy を 4%含むネオジム焼結磁石の 2.2 T よりは少し低い。しかし保磁力の温度依存性は Nd-Cu 拡散処理した磁石の方が 4%Dy を含む焼結磁石よりも小さくなる。保磁力の温度依存性が焼結磁石よりも低くなるのは、熱間加工磁石の結晶粒微結晶化による顕著な効果であり、熱間加工磁石の最大のメリットとなる。最大エネルギー積については、室温の値は通常の拡散処理の磁石では 4%Dy を含む焼結磁石とほぼ同等であるが、膨張拘束を行った拡散処理磁石はさらに高い $(BH)_{\max}$ を示す。電気自動車用途で要求される 200°C では、膨張拘束拡散処理磁石の最大エネルギー積は 190 kJ/m³ に達しており、これは 4%, 8%Dy 含有焼結磁石よりも高い値である。よって、最大エネルギー積という観点では、膨張拘束共晶拡散処理した熱間加工磁石は Dy 含有焼結磁石よりも優れていると言える。200°C での保磁力は 0.5 T と、4%Dy 含有焼結磁石よりも優れているが、8%Dy 含有焼結磁石には少し及ばない。用途によってはこの保磁力でも十分な場合もあるが、ハイブリッド自動車の駆動モータ应用のためには、200°C で 0.8T という 8%Dy 焼結磁石相当の磁石特性が必要である。今後の研究により、この特性はいずれ達成されると期待される。

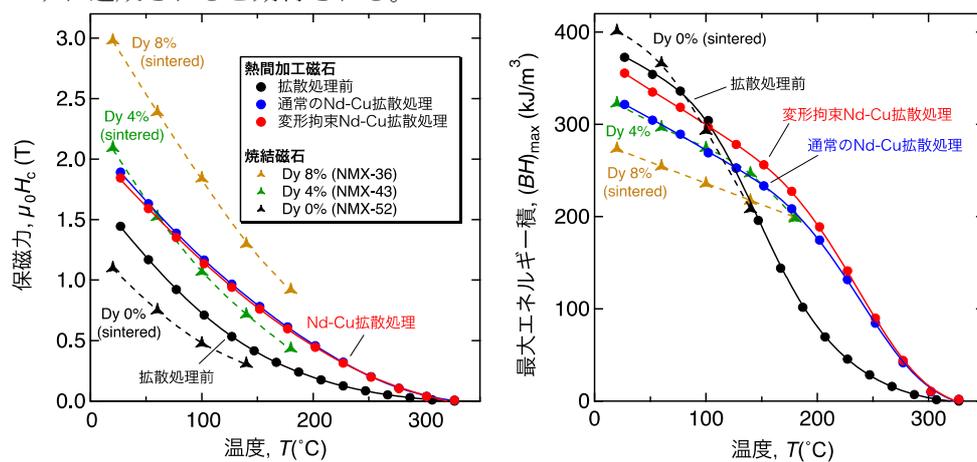


図 4. 熱間加工磁石 (熱間加工ままと共晶拡散処理した試料) と市販焼結磁石の、保磁力および最大エネルギー積の温度変化

4. おわりに

微細な結晶を含む熱間加工磁石を基に、Nd-Cu 共晶合金による膨張拘束拡散処理で結晶粒界に沿った非磁性層を形成し、最大エネルギー積の減少を最小限に抑えながら 4%のジスプロシウムを含む焼結磁石と同等の保磁力が達成された。この磁石は完全 Dy フリーでありながら、200°C では、4%ジスプロシウム含有焼結磁石よりも優れた磁石特性を発現した。この知見は、磁石内部の微細組織の最適化によって、希少金属を使わなくても高い残留磁化と保磁力がネオジム磁石で得られることを示しており、従来の焼結磁石をさらに高特性化するための設計指針としても役立つものと期待している。実用化のためには、200°C で 0.8 T を超える保磁力と少なくとも 150 kJ/m³ の最大エネルギー積の実現が必要であり、一層の保磁力の増加が必要であるが、この目標は射程範囲内にあると考えられる。

本稿は JST, CREST 「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」研究領域（研究総括：玉尾皓平）における研究課題「ネオジム磁石の高保磁力化」の一環として大久保忠勝、H. Sepehri-Amin, 秋屋貴博氏と進めた共同研究の成果に基づいて執筆した。

参考文献

1. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura, J. Appl. Phys. 55, 2083 (1984).
2. M. Sagawa, S. Hirosawa, K. Tokuhara, H. Yamamoto, S. Fujimura, Y. Tsubokawa and R. Shimizu, J. Appl. Phys. 61 (1987) 3559.
3. K. Hono and H. Sepehri-Amin, [Scripta Mater. 67, 503 \(2012\)](#).
4. R. Ramesh, G. Thomas, B.M. Ma, J. Appl. Phys., 64, 6416 (1988).
5. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima, and K. Hono, [Acta Mater. 60, 819 \(2012\)](#).
6. H. Sepehri-Amin, M. Gruber, T. Ohkubo, T. Schrefl, K. Hono, unpublished work.
7. P. Nothnagel, K.H. Müller, D. Eckert, A. Handstein, J. Magn. Magn. Mater., 101, 379 (1991).
8. W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, and M. Sagawa, [J. Mag. Mag. Mater. 321, 1100 \(2009\)](#).
9. 宇根康裕 佐川真人：日本金属学会誌 76, 12 (2012).
10. T. Takeshita and R. Nakayama, Proceedings of the 10th International Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, Kyoto, 1989, Vol. 1, p. 551.
11. R. Nakayama, T. Takeshita, M. Itakura, N. Kuwano and K. Oki, J. Appl. Phys. 76, 412 (1994).
12. W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, T. Nishiuchi and S. Hirosawa, Appl. Phys. Lett. 93, 052505 (2008).
13. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirosawa and K. Hono, [Scripta Mater. 63, 1124 \(2010\)](#).
14. C. Mishima, K. Noguchi, M. Yamazaki, H. Mitarai, Y. Honkura, 21st Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, Bled, Slovenia, 2010, p.253.
15. 三嶋千里、野口健児、山崎理央、松岡浩、御手洗浩成、本蔵義信：日本金属学会誌 76 (2012)89.
16. J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton, J. Appl. Phys. 55 (1984), 2078.
17. R. W. Lee, Appl Phys Lett. 46, 790 (1985).
18. 入山恭彦：まぐね 8, 293 (2013).
19. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, S. Nagashima, M. Yano, T. Shoji, A. Kato, T. Schrefl, K. Hono, [Acta Mater., 61, 6622 \(2013\)](#).
20. H. Sepehri-Amin, J. Liu, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, and K. Hono, [Scripta Mater. 69, 647 \(2013\)](#).
21. T. Akiya, J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, and K. Hono, [J. Appl. Phys. 115, 17A766 \(2014\)](#).
22. T. Akiya, J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, K. Hono, [Scripta Mater. 81, 48 \(2014\)](#).