

## 元素戦略における永久磁石材料 Permanent magnet materials in view of the elements strategy

宝野和博<sup>1,2</sup>・広沢哲<sup>1</sup>

<sup>1</sup>物質・材料研究機構 元素戦略磁性材料研究拠点

<sup>2</sup>科学技術振興機構, CREST

K. Hono<sup>1,2</sup> and S. Hirose<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Elements Strategy Initiative Center for Magnetic Materials (ESICMM), National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

<sup>2</sup>JST, CREST

### Abstract

We present the strategy for reducing the use of critical elements in the permanent magnet research from the viewpoint of elements strategy. We discuss what kinds of intermetallic compounds can substitute for the Nd-Fe-B based magnets based on the hardness parameter of various ferromagnetic compounds. While theoretical research in search of new hard ferromagnetic intermetallic compounds is encouraged, we conclude that the most realistic approach is to increase the coercivity of Nd-Fe-B magnets by microstructure optimization.

### Keywords:

permanent magnet, coercivity, rare earth element, critical elements

### 1. はじめに

1966年にStrnatらにより発明されたSmCo<sub>5</sub>系磁石[1]は希土類元素を用いた初めての磁石で、当時の合金磁石の性能を飛躍的に更新した。希土類磁石は希土類元素と遷移金属から構成される強磁性化合物を主相とする磁石の総称であるが、SmCo<sub>5</sub>やNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bなどの化合物の原子比から分かるようにこれらの磁石はFe基またはCo基の合金である。希土類磁石という呼称から誤解されがちであるが、これらは決して希土類基の合金ではない。これらの強磁性化合物の磁化は主にFeやCoの強磁性原子が担い、希土類元素のf電子と強磁性原子のd電子の軌道相互作用によって、結晶磁気異方性(K<sub>1</sub>)が通常の遷移金属系強磁性合金よりも一桁高くなる。K<sub>1</sub>が高い強磁性化合物を使って微細構造を最適化すると高い保磁力(H<sub>c</sub>)を得ることができる。SmCo<sub>5</sub>系磁石はその後さまざまに改良され、磁化の高いSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>相からK<sub>1</sub>~17 MJ/m<sup>3</sup>もの高い結晶磁気異方性を持つSmCo<sub>5</sub>が相分離したSm<sub>2</sub>(Co,Fe,Cu,Zr)<sub>17</sub>系磁石が開発された[2]。ところが、1970年代にアフリカの政情不安によってCo価格が高騰し、Feを主成分とする合金で高性能磁石が作れないかという研究が行われるようになった。

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B化合物を主相とするNd-Fe-B系磁石は、このような社会的背景から1982年に佐川真人により発明された[3]。この磁石は鉄を主成分(約66 mass%)とし、希土類元素の中でも資源的に豊富なNdと微量のBを使うことから資源・価格的にSm-Co系磁石よりメリットが大きく、発明後直ちに工業化され高性能磁石の市場を席卷した。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相は飽和磁化 $\mu_0 M_s=1.6$  T、結晶磁

気異方性エネルギーK<sub>1</sub>~4.4 MJ/m<sup>3</sup>を持つために、主相を98%まで高めたNd-Fe-B系焼結磁石では $\mu_0 M_r=1.55$  Tもの残留磁化が得られ、最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>=474 kJ/m<sup>3</sup>というチャンピオンデータの報告もある[4]。高(BH)<sub>max</sub>材料は磁石を小型化できるので、小型電子機器、特に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に多用され、この用途が最近までネオジム磁石の最大の用途となっていた。近年になってハイブリッド自動車や電気自動車用駆動モーターにDyを部分置換した高保磁力ネオジム磁石が大量消費されるようになり、最大の用途はモーターに置き換わった。

これによってネオジム磁石に新たな技術課題が生まれた。これらの用途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Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B化合物のみを使った磁石では使用温度で減磁してしまう。こ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系磁石であり[5]、Dyを含まない焼結Nd-Fe-B磁石の保磁力が約1.2 Tであるのに対し、Ndの30%をDy置換した磁石では3 Tの保磁力が得られる。但し、DyとFeのスピンは反強磁性結合するために、この高保磁力化は(BH)<sub>max</sub>を400 kJ/m<sup>3</sup>から250 kJ/m<sup>3</sup>に犠牲にして行われる。このように、保磁力を必要とする用途には(Nd,Dy)-Fe-B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磁石業界と磁石ユーザーである自動車業界で重要視されるようになってきた。同じ希土類元素でも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年に政治問題で高騰したNdの価格も徐々に安定化する傾向にあるが、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、今後も見通しは非常に厳しい。

このような状況の打開のために政府は希少元素の使用量削減、代替、およびリサイクル技術の開発に積極的な支援を行ってきた。2007年度から5年計画で遂行されてきた「元素戦略」(文部科学省)ならびに「希少金属代替」(経済産業省)プロジェクトの研究成果に加え、企業で独自に行われた研究成果が最近活発に公開され始めている。また文部科学省が材料科学の分野で「元素戦略」という概念を打ち出し、いくつかの競争的資金が導入されたために、合金元素が機能を発現するメカニズムを理解して、希少な金属を用いずに同等の特性を出す材料を開発するという元素戦略的研究の機運が高まって来ている。大量の希土類元素、さらには希少な重希土類元素を必要とする高性能永久磁石はこの元素戦略のシンボリックな問題として社会的な注目を浴びることになり、現在、日本磁気学会、日本金属学会を中心に研究が活性化されてきている。

元素戦略的な永久磁石研究には二つの流れがある。一つは希土類元素を使わない新規磁石化合物を用いた磁石を開発しようとする流れ、もう一つはNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>BやSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>など既知の希土類化合物の微細組織を最適化し、希少な重希土類元素を用いずに現行のDy含有磁石と同等の特性を実現するという流れである。前者は遠い将来を目指した学術的な研究であり、Nd-Fe-B磁石で打ち止めという先入観を根底から覆す可能性をもっているものの、差し迫ったDy問題に対する即応効果は期待できない。一方、後者は現状の問題の即決を目指したもので、目標は明確に設定できるが、かなり工学的な研究で優秀な物理系研究者を魅了するにはもの足りない。しかし、長期的な磁石材料の発展を考えると、これらの2つのアプローチがバランス良く進められる必要がある。本稿では、このような元素戦略という観点から現状の磁石研究の流れを批評を含めて概観する。

## 2. 永久磁石材料になり得る化合物

これまでの永久磁石の歴史をみると、本多光太郎のKS鋼に始まり、三島徳七のMK鋼、加藤与五郎・武井武らによるフェライト磁石、俵好夫によるSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>系磁石、佐川眞人によるNd-Fe-B系焼結磁石、さらに入山恭彦によるSm-Fe-N磁石と、日本人の発明による磁石が多数あり、磁石研究が日本のお家芸と言われる所以である。これらの企業でのイノベーションに連携して、大学の研究者は企業で開発された材料の基礎科学の確立に多大な貢献を行ってきた。一方、米国では大部

分の磁石メーカーが国外流失し、磁石研究は一部の大学の物理系研究者によってのみ行われるだけになってしまった。そのため、最近の希土類元素問題に端を発した磁石研究の動向でも日米では明確な差がでている。日本では産学でNd-Fe-B系磁石の保磁力問題に取り組み、比較的明確な目標設定のもとに研究が行われて来たが、米国の研究提案ではナノコンポジットや新規化合物を対象とした大胆な目標の研究が物理系研究者を中心として政府の支援を受けつつ進められている。高い目標を設定するのはチャレンジ精神に満ちあふれて夢のある話であるものの、それが物理限界を超えていけば単なる夢に終わってしまう。そこで、現行の希土類磁石に匹敵する高い磁石性能を得るために主相となる磁石化合物が満たさなければならない物性を復習したい。この問題については、最近Coeyが核心をついた解説記事を著しており[4,5]、ここでの議論の多くはそれに基づいている。

$M(A/m)$ に磁化された強磁性体中には磁極から反磁界 $H_d = -N_d M$ が発生する。強磁性体中の磁束密度 $B$ は $B = \mu_0(H+M)$ であるので、エネルギー積 $B \times H$ は

$$BH = \mu_0(H+M)H = \mu_0(1-N_d)N_d M_s^2$$

となる。これが最大値をとる $N_d$ は $BH$ の $N_d$ 微分をゼロとする値なので、 $N_d = 1/2$ で、そのときの $BH$ の最大値が

$$(BH)_{\max} = \mu_0 M_s^2 / 4$$

となる。ただし、このような $(BH)_{\max}$ が得られるのは、 $M_s$ を合金の飽和磁化、 $M_r$ を残留磁化とすると、 $M_s = M_r$ というように保磁力まで飽和磁化が保たれる理想的な異方性磁石の場合で、かつ保磁力 $H_c$ が $H_c > \mu_0 M_s / 2$ を満たす場合に限られる。言い換えれば、 $H_c < \mu_0 M_s / 2$ の場合、磁石合金の $M_s$ を使いこなすことができない。いま $H_{\min} = \mu_0 M_s / 2$ と定義して、 $a = H_c / H_{\min}$ という保磁力パラメータなるものを導入すると、

$$(BH)_{\max} = a(2-a)\mu_0 M_s^2 / 4$$

と保磁力が $\mu_0 M_s / 2$ よりも小さくなると $(BH)_{\max}$ の最大値も下がって行く。よって、 $H_c > \mu_0 M_s / 2$ の保磁力が得られない限り、 $M_s$ の高い材料を使っても高い $(BH)_{\max}$ は得られない。ではこのような高保磁力はどのような場合に得られるのかを復習しよう。

磁石の保磁力 $H_c$ は磁氣的に孤立した一斉回転する磁性粒子の磁化容易方向に磁化と逆向きの磁界を印加した場合にStoner-Wohlfarthの理論から異方性磁界 $H_A = 2K_1 / \mu_0 M_s$ となるが、一斉回転する磁性粒子の臨界径 $R_{\text{coh}}$ は $R_{\text{coh}} = \sqrt{24A / \mu_0 M_s^2}$ 以下の粒子であり、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bで約10nmとなる。磁氣的に孤立した10nmの粒子でなければ $H_A$ に到達できないことを考えると、実用的な磁石の保磁力の上限を $H_A$ とするのは無理がある。これま

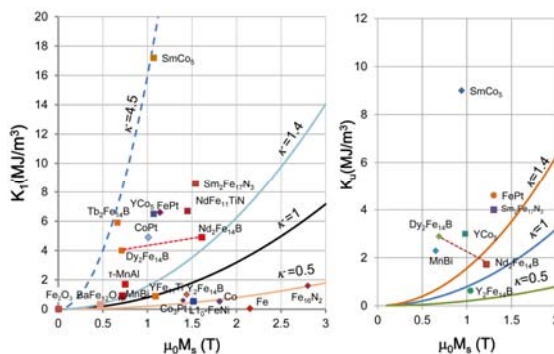


Fig. 1 Magnetocrystalline energy  $K_1$  and saturation magnetization  $\mu_0M_s$  of various known ferromagnetic alloys and compounds, (a) at room temperature and (b) at 200°C. The solid lines are contour of constant magnetic hardness factor  $\kappa = 1.4, 1.0$  and  $0.5$ .

で実験的に報告された最も高い  $H_c$  は、完全に磁氣的に孤立した約 20 nm の  $L1_0$ -FePt 粒子の薄膜で約  $0.5H_A$  であるが[8]、これを仮に磁石で到達しうる保磁力の上限と考えよう。つまり  $H_c < 0.5H_A = K_1/\mu_0M_s$  となる。いま、 $(BH)_{max} = \mu_0M_s^2/4$  を得るための条件  $H_c > M_s/2$  に代入すると、 $K_1/\mu_0M_s > M_s/2$  となる。

よって

$$K_1/\mu_0M_s^2 > 0.5$$

ここで、硬さパラメータ  $\kappa$  を

$$\kappa = \sqrt{K_1 / \mu_0M_s^2}$$

を導入すると、 $\kappa > 0.7$  となる[4]。これはあくまでも磁氣的に孤立した  $L1_0$ -FePt ナノ粒子薄膜で得られた  $H_c = 0.5H_A$  もの保磁力が得られるという条件のもとでの条件で、工業的に応用されている磁石の保磁力で  $H_c > 0.25H_A$  の保磁力が達成されていないことを考えると、より現実路線での磁石化合物の条件は  $\kappa > 1$  となる。実際には、全ての实用磁石材料のベース化合物の硬さ指数は  $\kappa > 1.4$  の領域にあり、保磁力が異方性磁界の 25%程度という現実と対応している。

Fig. 1 は現在知られているさまざまな強磁性合金ならびに化合物の結晶磁気異方性エネルギー、飽和磁化、硬さパラメータ  $\kappa$  を整理した図を(a)室温と(b) 200°C で示してある。この図からみられるように  $Nd_2Fe_{14}B$  化合物は室温では  $\kappa$  が辛うじて 1.4 以上で、磁石に適した化合物である。ところが 200°C では  $\kappa \sim 1.2$  となってしまう、このままでは保磁力が低すぎて磁石として使えない。そのためにハイブリッド自動車などの動作温度が 200°C 程度に上昇する用途では、 $Nd_2Fe_{14}B$  の Nd の一部を Dy を置換した(Nd,Dy)-Fe-B 磁石が使われている。Dy 置換による異方性エネルギーの変化は少ないが、磁化が減少する分、異方性磁界  $H_A = 2K_1/\mu_0M_s$  が増加する。このため  $\kappa \sim 1.4$  となり、200°C であっても磁石応用に適した主相となる。

$\kappa > 1$  の条件を満たした磁石化合物を主相として微細組織を適正化できれば  $(BH)_{max} = \mu_0M_s^2/4$  のエネルギー積を得ることができるので、化合物の  $M_s$  をフルに活用した磁石ができる可能性がある。この観点から現在知られている強磁性化合物では  $Nd_2Fe_{14}B$  を越えるものは存在しない。競合しうる化合物としては  $Sm_2Fe_{17}N_3$  が唯一である。 $SmCo_5$  は  $K_1 \sim 17$  MJ/m<sup>3</sup> と結晶磁気異方性が極めて高いので保磁力を得るのは容易であるが、 $\mu_0M_s = 1.08$  T が  $Nd_2Fe_{14}B$  の 1.6 T よりも 30%以上低いので  $(BH)_{max}$  は Nd-Fe-B 系磁石にはおおよばない。

現在、希土類元素フリーの磁石を開発するというかけ声もあるが、軽希土類元素の Nd よりも資源量が多い元素を使って、 $\mu_0M_s > 1.6$  T かつ  $\kappa > 1$  の化合物でなければ Nd-Fe-B 系磁石に置き換えることはない。そのような化合物が見出されれば将来の磁石研究はさらに活性化されることは間違いないが、最外殻電子が d 電子の遷移金属化合物のみで希土類磁石化合物の結晶磁気異方性を越えるためには、全く新しい原理がみいだされなければならない。 $L1_0$ -FeNi や  $Fe_{16}N_2$  は  $\kappa$  値が低いので、それらの高い  $M_s$  を活用しうる磁石にはなり得ない。 $MnBi$  や  $MnAl$  は結晶磁気異方性が 1 MJ/m<sup>3</sup> に満たないが  $M_s$  が低いために  $\kappa > 1.5$  となっている。保磁力を得るのは容易だが、 $M_s$  が低いので高い  $(BH)_{max}$  は期待できない。結局、高い  $K_1$  と  $M_s$  を同時に実現するには、いずれかの希土類元素を用いることが現実的であり、その希土類元素が比較的資源の豊富な軽希土類元素または中希土類元素であれば、希土類元素使用の多様化が図られ、十分に意味のある研究に繋がるだろう。たとえば、Sm は元素量としては Nd の 10%程度であるが、現在マイナーな用途の SmCo 系磁石以外の用途がないために比較的安価な元素である。よって Sm-Fe-N 系の強力磁石が開発されれば、Nd-Fe-B 系とあいまって希土類元素の有効利用ができるだろう。 $Sm_2(Co,Fe,Cu,Zr)_{17}$  系磁石は高温特性は(Nd,Dy)-Fe-B 磁石を凌ぐが、Co を主成分とするためこれまでコスト的な面で特殊な用途にしか使われなかった。Nd, Dy の価格が高騰したいま、 $Sm_2(Co,Fe,Cu,Zr)_{17}$  系磁石にもより広い用途が開拓されるはずで、これまで Nd-Fe-B 系磁石の性能とコストに競合できずに縮小した他の希土類磁石にも、新たな用途が開けると予想される。

最近、米国ではアルニコ系磁石で高いエネルギー積が得られる可能性があるとして提案されて研究が再開されている。アルニコ磁石は FeAlNiCo 系合金から相分離した FeCo 相の伸張粒子の形状異方性を用いて保磁力を出す合金磁石である。そこで、合金系の相分離磁石で高い  $(BH)_{max}$  が得られるかを検討しよう。形状磁気異方性は

$$K_{sh} = \mu_0 M_s^2 (1 - 3N_d) / 4$$

と表され、その最大値は孤立した無限に伸張した形状で  $N_d=0$  の場合に与えられ、その時の磁気硬さは  $\kappa=0.5$  になる (Fig.1)。 $\mu_0 M_s=2.3$  T の FeCo に対して  $K_{sh} \sim 1.2$  MJ/m<sup>3</sup> となり、一見十分に高い磁気異方性に思えるが、硬さ指数が小さすぎて、 $(BH)_{max}$  は合金の  $M_s$  から見積もられる値から、はるかに低いものに止まるだろう。このように、形状異方性のみを用いる合金磁石では結晶磁気異方性を利用する化合物磁石に匹敵する性能が得られる見込みはなく、米国でアルニコ磁石が希土類フリー磁石の候補とされている理由が理解できない。

他の磁石では匹敵できない高い  $(BH)_{max}$  を持つネオジム磁石を用いると電子機器・モーター・発電機の小型化が可能で、それは大きな省エネ効果にも繋がる。それをエネルギー積の低いフェライト磁石や合金磁石で置き換えると、同一性能を持つ磁石応用製品が大型化してしまうことになるので、当然応用上のデメリットが生じる。Nd-Fe-B 系磁石を超える磁石を開発するには、飽和磁化 ( $M_s$ )・結晶磁気異方性 ( $K_1$ ) とともにさらに高い強磁性化合物を見いだす以外になく、現在は実験的にも理論的にもその糸口さえつかめていない。

### 3. ナノコンポジット磁石

佐川による Nd-Fe-B 焼結磁石開発と同時期に、Croat らは Nd<sub>13.5</sub>Fe<sub>81.7</sub>B<sub>4.8</sub> という Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相の化学量論組成 (Nd<sub>11.8</sub>Fe<sub>82.3</sub>B<sub>5.9</sub>) よりも Nd 濃度が高く B 濃度の低い組成の合金を液体急冷し、それが 1.5 T もの高い  $\mu_0 H_c$  を示すことを示した [9]。これが現在 MQ 粉と呼ばれる 50 nm 程度の Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B ナノ結晶から構成される等方性ボンド磁石用材料である。結晶粒が単磁区粒サイズよりも小さいために、大きな保磁力が得られるのが特徴であるが、等方性であるために残留磁束密度が低く減磁極線の角形性が劣るのでエネルギー積は 111 kJ/m<sup>3</sup> 程度の値であった。その後、Coehoorn らは液体急冷によりアモルファス化された Nd<sub>4.5</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>18.5</sub> 組成の合金を結晶化させることにより結晶粒径が約 30 nm の Fe<sub>3</sub>B/Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 2 相ナノ結晶組織を実現し、これらが  $\mu_0 H_c=0.36$  T、 $(BH)_{max}=95$  kJ/m<sup>3</sup> の磁石特性を示すことを報告した [10]。この合金の特徴は Nd 濃度が Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の化学量論組成 11.8 at.% の半分以下のわずか 4.5 at.% で、ハード相の体積分率がわずか 15% 程度であるにも拘わらず、比較的良好な磁石特性を示すことである。 $M_r/M_s$  が磁氣的に孤立した等方的な Stoner-Wohlfarth 曲線で期待される 0.5 をよりも高い 0.7–0.8 程度の値が得られることから、粒子間の交換相互作用により残留磁化が促進される。これがソフト・ハード相の交換結合を使ったナノコンポジット磁石の最初の実験結果である。この研

究を契機として、Kneller と Hawig はソフト相とハード相の交換結合によって得られる磁気特性を 1 次元モデルで検討し、ソフト相とハード相の厚さが 5 nm 程度の値で交換結合磁石の特性が最適化されることを示している [11]。このようなナノコンポジット磁石は従来ボンド磁石用材料として使われてきた Nd リッチ組成の MQ 粉よりもはるかに希土類濃度が低いことから安価で耐食性にも優れ、中特性のボンド磁石用原料粉として商品化された [12]。

等方性ナノコンポジット磁石では焼結磁石の特性を超えることはできないが、結晶磁化容易軸を一方方向に制御した異方性ナノコンポジット磁石をつくることができれば、現状の焼結磁石を上回る特性が得られると期待された。もし、そのような磁石ができれば、希土類元素そのものの使用量を抑えた永久磁石となり得る可能性があり、米国では 600 kJ/m<sup>3</sup> もの高いエネルギー積を目標とした研究が行われている。果たしてそのような夢の磁石が実現できるのであろうか？

1993 年に Skomski と Coey は Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>/Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> 異方性多層膜で得られる  $(BH)_{max}$  の上限が 1090 kJ/m<sup>3</sup> となると理論的に予測した [13]。この予測により soft/hard 多層膜で高い  $(BH)_{max}$  を実現しようとする実験研究が数多く行われ、現在でもナノコンポジット磁石研究の多くがこの論文を根拠にしている。しかしながら、これらの理論予測ではソフト・ハード相の交換結合により保磁力が  $H_c < \mu_0 M_s / 2$  を満たさなくなることを考慮せずに  $(BH)_{max}$  を過大に評価している。最近、Coey がそこで予測された 1 MJ/m<sup>3</sup> 級の  $(BH)_{max}$  が過大評価であることを、硬さパラメータ  $\kappa$  を用いて議論している [6]。ハード相とソフト相が強く交換結合した異方性ナノコンポジットに対しては  $K_1$  の値を体積分率の平均値から求めることができる。ソフト磁性相の  $\mu_0 M_s$  を Fe と同じ 2.15 T とし、さらに密度は両相の平均値になると仮定すると、 $\kappa > 1$  を満たすためにはハード磁性相が Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の場合はソフト磁性相の体積比率の上限値は約 20%、Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> の場合は約 50% であることが導かれる。その場合  $\mu_0 M_s$  はそれぞれ、1.72 T と 1.85 T であり、 $(BH)_{max}$  の理論限界値  $\mu_0 M_s^2 / 4$  は、高々 590 kJ/m<sup>3</sup> および 680 kJ/m<sup>3</sup> である。これらの値を出すには、ソフト相とハード相が交換結合して、かつ  $H_c > M_s / 2$  の保磁力を達成する必要があり、この保磁力を実現することがナノコンポジット磁石の成否の鍵となる。

実際、異方性ナノコンポジット磁石で高い  $(BH)_{max}$  を実現した例は極めて少ない。薄膜磁石を用いた原理検証は 1996 年に Parhofer らが [Nd-Fe-B]/Fe/[Nd-Fe-B] 三層膜で  $\mu_0 H_c=0.63$  T、 $\mu_0 M_s=1.4$  T を示したのが最初であるが、このコンポジット膜は  $H_c < \mu_0 M_s / 2$  であるから、 $(BH)_{max}$  は



低い[14]。結晶磁気異方性が極めて高い  $\text{SmCo}_5$  をハード磁性相とした研究も Fullerton らによって行われ、Co 層厚みが 10 nm の時に  $\mu_0 H_c = 1.16 \text{ T}$  が報告されているが[13]、これらの初期の研究では磁石の性能指数である  $(BH)_{\text{max}}$  はハード相を主相とする通常の異方性磁石のレベルを超えてはいない。Zhang らは面内異方性の  $[\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5/\text{FeCo}]_n$  多層膜ナノコンポジット薄膜を作成し、 $\text{SmCo}_5$  単相磁石の理論限界の  $(BH)_{\text{max}} = 229 \text{ kJ/m}^3$  を超える  $(BH)_{\text{max}}$  の値、 $256 \text{ kJ/m}^3$  が得られることを示した[14]。異方性積層膜の問題は、ハード相とソフト相を交換結合させることにより保磁力が著しく減少することであるが、この研究では  $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$  化合物中に Cu の濃度揺らぎで生ずる磁壁のピニングを利用して、保磁力  $H_c > \mu_0 M_s/2$  を実現した。この考え方から、最近 Cui らは  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  薄膜をまず、Nd-Cu 合金の粒界拡散処理で高保磁力化し[15]、さらに  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  と  $\text{FeCo}$  の層間に Ta を挟んで交換結合を弱めることにより、 $[\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Ta}/\text{FeCo}]_n$  多層膜で  $\mu_0 H_c = 1.38 \text{ T}$ ,  $\mu_0 M_r = 1.61 \pm 0.05 \text{ T}$ ,  $(BH)_{\text{max}} = 486 \pm 15 \text{ kJ/m}^3$  という、焼結磁石のチャンピオンデータを越える  $(BH)_{\text{max}}$  を得ることに成功している[18]。しかし、その増分はラボレベルの商用磁石の最高値  $475 \text{ kJ/m}^3$  に比較してわずかであり、保磁力も高温使用の目的のためには不十分である。長年の薄膜実験でさえ、この程度の磁石特性しか達成されておらず、異方性ナノコンポジット磁石が夢の高性能磁石となるかもしれないという期待をバルク磁石で実現するのは容易ではない。

#### 4. 希少金属を使わない高保磁力 Nd-Fe-B 磁石

現実的な観点から、高性能磁石材料として使える強磁性化合物にはそれほど多くの選択肢がないことを述べてきた。よって、元素問題に即応できる現実味のある解法は、Dy 等の希少元素を用いずに Nd-Fe-B 系磁石の保磁力を高めるという工学的アプローチであろう。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。Fig. 2 は過去の文献から Dy を含まない Nd-Fe-B 系焼結磁石と異方性 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[19]。ただし、同希土類組成の磁石についてのサイズ依存性ではなく、保磁力を結晶粒径という観点からのみ整理した図である点には注意されたい。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[20,21]。この保磁力の結晶粒依存性は粒径 3-5  $\mu\text{m}$  までは実験的に成り立つものの、Fig. 2 に示されるようにその後急激に結晶粒径の減少とと

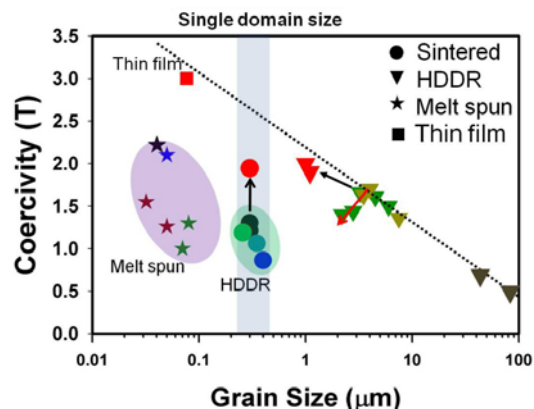


Fig. 2 Coercivity of Nd-Fe-B based magnets with different crystal grain size [17]. the figure is reprinted with permission from Elsevier (c) 2012.

もに  $\mu_0 H_c$  が下がり始める[22]。この  $\mu_0 H_c$  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  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の単磁区粒子サイズよりも一桁も大きいことから、結晶粒界での欠陥をなくせば  $\mu_0 H_c$  は単磁区粒子サイズまで粒径の減少とともに上昇し続けると考えられる。一方、水素不均化脱離再結合 (HDDR) 法で製造される磁石粉の結晶粒径は  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の単磁区粒子径とほぼ同じ 250 nm 程度であるのに、その  $H_c$  は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。このような実験事実から、単に焼結磁石の主相の結晶粒径を下げるだけでは  $H_c$  を高めることができないことが分かる。結晶粒径に加えて、主相結晶粒間の交換結合によっても保磁力は大きく変化する。Ramesh らは、磁氣的に孤立した粒子の表面からの核生成により磁化反転が起こるとする仮定で保磁力の粒径依存性を説明したが、マイクロマグネティクスシミュレーションでは、粒径の依存性は隣接粒子の反磁場が低くなることによると説明されている[23]。

磁氣的に孤立した磁性粒子が  $R_{\text{coh}}$  まで微細化されると (単磁区粒子径よりも一桁小さい)、磁化反転はスピンの一斉回転による Stoner-Wohlfarth モデルに従い、結晶磁化容易軸方向に磁界を掛ける場合の保磁力  $H_c$  は異方性磁界  $H_A = 2K_1/\mu_0 M_s$  になるとされている。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物の異方性磁界  $\mu_0 H_A$  は約 7.7 T であるので、一斉回転モデルでは、この値が保磁力となる。ただし  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の一斉回転半径はわずか 10 nm であり、酸化の影響をうけずにそのような異方性ナノ結晶集合体を焼結法で形成するのは現実的ではない。個々の磁性ナノ粒子を磁氣的に完全に分断するには相応の非磁性相マトリクスが必要で、当

然  $M_s$  も減少するであろう。従って、現実的な微結晶高保磁力磁石としては  $Nd_2Fe_{14}B$  の単磁区粒子径の 200 nm 程度が狙い目となろう。多結晶磁石の保磁力を理論的に扱うのは極めて困難であるので、これまでの研究で保磁力は現象論的に

$$H_c = \alpha H_A - N_{eff} M_s$$

を用いて整理されてきた[23, 24]。ここで、 $\alpha$ は表面欠陥により強磁性相の異方性磁界が低下する効果と結晶磁化容易軸の方位分散による核生成磁界の減少を反映し、 $N_{eff}$ は磁性粒子自体の反磁界と隣接する結晶粒から発生する漏洩磁場による反転磁界の低下を含めた有効反磁場係数で、いずれも 0 から 1 までの値であるべきだが、焼結磁石では  $N_{eff} > 1$  となることから  $N_{eff}$ には反磁場以外の要因も含まれていると考えられている。つまり、磁石の保磁力は結晶粒径、磁化容易軸の配向、強磁性相界面における歪みや欠陥、粒間の磁氣的相互作用、隣接粒子からの漏洩磁界により大きく変化することになり、理想的な孤立単磁区粒子の保磁力  $H_A$  に近づけるためには、強磁性結晶の粒子表面まで高い結晶磁気異方性が保たれる完全結晶を単磁区粒子径まで微細化して( $\alpha$ を 1 に近づける)、隣接粒子からの漏洩磁界を弱める( $N_{eff}$ を 0 に近づける) ような微細構造制御が必要となる。Table 1 は Nd-Fe-B 系磁石で焼結磁石、ナノ結晶磁石、熱間圧延磁石、薄膜で報告されてきた  $\alpha$  と  $N_{eff}$  の値を整理した表である[19]。実験結果はばらついており、値の精度には問題があるものの、特に焼結磁石で  $N_{eff}$  が高くなっていることが分かる。その原因としては次節で述べられるように、焼結磁石では  $N_{eff}$  を高める希土類酸化物の粒が粒界三重点に分散しているためと考えられる。この  $N_{eff}$  を高くする原因を取り除くと、同じ  $\alpha$  値でも保磁力を高めることができると期待される。

	$\alpha$	$N_{eff}$
Anisotropic sintered	0.6-0.7	1.4-1.8
Isotropic rapidly solidified nanocrystal	0.6-0.9	0.8-1.0
Anisotropic hot-deformed	0.8-1.0	0.8-1.4
Anisotropic thin film	0.3-0.4	0.1-0.4

Table 1  $\alpha$  and  $N_{eff}$  values for Nd-Fe-B based sintered magnets, melt-spun isotropic nanocrystalline magnets, hot-deformed anisotropic magnets, and thin films [17].

### 5. Nd-Fe-B 焼結磁石の微細組織と保磁力

Nd-Fe-B 系焼結磁石は体積分率 10%以下の Nd リッチ相を含む単結晶  $Nd_2Fe_{14}B$  の粉末を磁場中配向させて圧粉し、それを 950~1100°C で焼結することによって製造される。 $(BH)_{max}$  が 400 kJ/m<sup>3</sup> クラスの焼結磁石の基本組成はおおよそ

$Nd_{14}Fe_{80}B_6$  で、それに Cu が 0.1 at.%程度、Al が 0.5 at.%程度微量に添加されており、 $\mu_0 H_c$  は焼結後の最適化熱処理後に 1.2 T 程度になる。Nd 焼結後の結晶粒径は粉末のサイズの約 50%程度粗大化する。量産されている 5 mm 程度の結晶粒径をもつ焼結磁石の焼結直後の  $\mu_0 H_c$  は 0.9 T 程度だが、それを 600°C 1 h 程度最適化熱処理することにより約 20%程増加する ( $\mu_0 H_c \sim 1.2$  T)。この最適化熱処理による保磁力増大のメカニズムとしては、最適化熱処理後に結晶粒界にそって均一な薄い (2-3 nm) の Nd リッチな非磁性相の粒界層が形成されることによるとされていた[26]。Fig. 3 に 400 kJ/m<sup>3</sup> 級の焼結磁石の (a) 焼結後 ( $\mu_0 H_c \sim 0.9$  T) と (b) 焼結後最適化熱処理された焼結磁石 ( $\mu_0 H_c \sim 1.2$  T) の SEM による BSE 像を示す[28]。Nd リッチ相の粒に加え、結晶粒界に沿った非常に狭い領域から明るいコントラストが観察されていることから、Nd が  $Nd_2Fe_{14}B$  相の結晶粒界に偏析していると考えられる。熱処理を加えた試料で結晶粒界のコントラストがより強く観察されており、このことから最適化熱処理によって結晶粒界部分に連続的な極薄の粒界相が形成されたと考えられる。この粒界相の化学組成を定量的に同定するために、最近 3 次元アトムプローブ (3DAP) による詳細な解析が行われた。その結果、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、これらの結

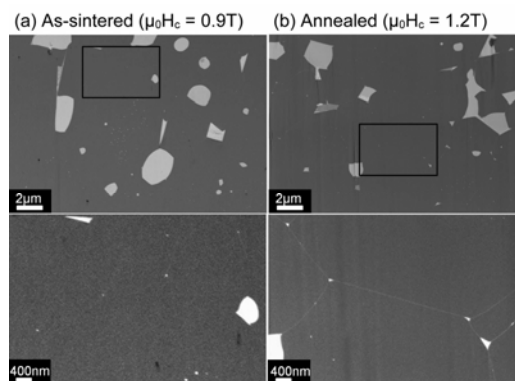


Fig. 3 SEM back scattered electron images of Nd-Fe-B sintered magnets (a) as-sintered and (b) optimally heat treated. The figure is reprinted from [28] with permission from Elsevier (c) 2012.

晶粒界相からは酸素は全く検出れないことが分かった。粒界相中の強磁性元素の濃度は EDS から予測されていた値[29]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の再検討が必要である。実際、3DAP で決定された  $Nd_{30}Fe_{66}B_3Cu_1$  と同一組成の薄膜は  $\mu_0 M \sim 0.4$  T 程度の強磁性アモルファス相となることが報告されている[28]。よって、最適化熱処理後の焼結磁石の  $Nd_2Fe_{14}B$  結晶は 2 nm 程度のソフト層を通して、

交換結合している可能性が高い。微量添加された Cu は最高 2 at.%程度まで粒界相/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  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。

焼結磁石の保磁力は  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  粒の結晶粒界だけでなく、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  粒と粒界三重点で頻繁にみられる粒状 Nd リッチ相との界面にも大きな影響を受けると考えられる。粒状の Nd リッチ相は dhcp-Nd, fcc-Nd, fcc- $\text{NdO}$ , hcp- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  などがあるが、いずれも非磁性相である。そのため、粒子形状に由来する反磁界が発生し、ここから反転磁区が核生成すると考えられている[30]。よって焼結磁石の保磁力を理解するためには、2 粒子粒界だけでなく、粒界 3 重点での粒子状 Nd リッチ相との異相界面にも注目する必要がある。従来、焼結磁石の微細組織観察は SEM や EPMA を用いて行われて来たが、これらの像では Nd リッチ相が試料作製後に酸化し、相の同定が困難であった。近年、収束イオンビームを搭載した高分解能 SEM が普及しはじめ、SEM の試料室のなかで FIB により清浄な表面を調整することが可能となってきた。その結果、焼結磁石のマクロ組織についての理解が急速に進展し始めている。

Fig. 4 は最近の SEM, TEM, 3DAP を用いた微細組織解析結果から結論づけられた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[28]。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 リッチ相が存在する傾向がある。金属 Nd

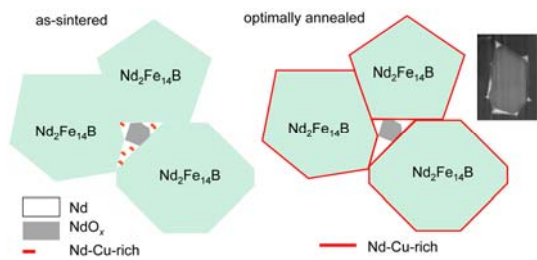


Fig. 4 Schematic illustration of microstructure of sintered magnets in as-sintered and post-sinter annealed conditions. Reprinted from [25] with permission from Elsevier (c) 2012.

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 が偏析しているものの、粒界層は連続的には形成されていない。よって、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  結晶粒は隣接する粒子と交換結合していると考えるのが妥当である。Nd と NdCu は  $540^\circ\text{C}$  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 と低温共晶を示す相 (NdCu,

$\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Cu}$ ) 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[26]。そのとき  $\text{NdO}_x$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  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  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  界面にも Nd-Cu が偏積すると考えられる。液相となった Nd-Cu 合金が結晶粒界ならびに酸化物/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  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 が粒界相/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  界面に偏積する。これまでこの粒界相は非磁性であり、これが  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  粒間の磁氣的交換結合を分断した結果、 $\mu_0H_c$  が上昇するとされていた[26]。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相は強磁性である可能性が指摘されている[28]。Shinba によるローレンツ TEM 観察[31]や、最近の Ono らによる走査型透過 X 線顕微鏡(STXM)によっても[32]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氣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。

Fig. 2 に見られるように、焼結磁石の保磁力は結晶粒が微細化すると増加する。ところが、主相の結晶粒径が 3 - 5  $\mu\text{m}$  以下の粒径になると急激に保磁力が低下しはじめる。Li らは結晶粒径 4.5  $\mu\text{m}$  で  $\mu_0H_c=1.7\text{ T}$  の焼結磁石と結晶粒径 3.0  $\mu\text{m}$  で  $\mu_0H_c=1.6\text{ T}$  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 リッチ相とネオジム酸化物( $\text{NdO}_x$ )に分類し、保磁力低下の観察された 3  $\mu\text{m}$  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[30]。その結果、臨界粒径以下の焼結磁石の過剰 Nd 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結晶粒界で適度な界面層が形成されなくなると考えられる。

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  $\mu_0H_c=2\text{ T}$  の保磁力を達成している (Fig. 2) [34]。このような微細結晶粒をもつ焼結磁石が開発されることによって、磁化過程について従来見逃されてきた興味深い現象が見出され始めている。商用焼結磁石の平均粒径は 5  $\mu\text{m}$  程度であるので、消磁状態から磁界をかけると粒内の磁壁移動によって低い磁界で磁化は飽和する。一方 1  $\mu\text{m}$  という結晶粒径は  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の単磁区粒子径約 240 nm の 4 倍程度である。つまり磁壁の多くは結晶粒界によってピンニングされるために、消磁状態から磁化が飽和するまでの間に磁壁の多くが結晶



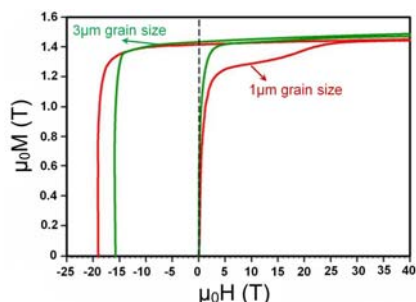


Fig. 6 The initial magnetization curves of laboratory prepared sintered magnets with average grain sizes of 1  $\mu\text{m}$  and 3  $\mu\text{m}$ . After Y. Une and M. Sagawa and reference [34].

粒界にピンニングされることになる。その結果、Fig. 5 に示されるように粒内の磁壁移動により磁化が 80%程度進行した後、磁化を飽和させるにはさらに高い磁界をかけてピンニングされた磁壁を移動させる必要がある。その結果、初磁化曲線が 2 段階になる。このような 2 段階の磁化過程はこれまで異方性焼結磁石ではまったく見逃されていた現象であるが、熱間圧延磁石の様に結晶粒径が単磁区粒子径に近い磁石でも同様に観察されている[35]。この初磁化曲線の磁壁のピンニングを解放する磁界(depinning field)と保磁力の間には明確な相関関係が確認されており、焼結磁石でも磁壁のピンニングがある程度保磁力を支配する因子になっているように考えられる。

## 7. 超微細結晶異方性 Nd-Fe-B 磁石

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  粒子を磁氣的に孤立した単磁区粒子径の約 240 nm まで微細化すると、粒内からは磁壁は消失、結晶粒界からカーリングによる磁化反転となり、保磁力は磁氣的に孤立した多磁区粒子の場合よりも高くなると期待される。Fig. 2 の焼結磁石から実験的にもとめられた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、焼結時の粒成長を考慮すると、このような単磁区粒子径の焼結磁石を製造するためには粉体を 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粒子表面での酸化の影響を大きく受け、さらに焼結時の異常粒成長を制御することも困難になると予想される。

そこで超微細粒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[36]、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  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[37]。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 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。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らう。

ところが Fig. 2 に示すように、HDDR による異方性磁粉の結晶粒径はほぼ  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の単磁区粒子サイズであるのに、その保磁力は高々 1.6 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。Li らは保磁力 1.2 T の HDDR 粉の結晶粒界の HREM 像と粒界組成のアトムプローブで分析した結果、焼結磁石の粒界相はアモルファス構造であったのに対して、HDDR 磁石の粒界相は結晶相であり、結晶粒界で Nd 濃度が若干高くなってはいるものの、トータルの強磁性元素(Fe,Co)の濃度が 77at.% もあり、この粒界相が強磁性相であることを指摘している。このことから、HDDR 磁粉では結晶粒は交換結合しており、Nd リッチな結晶粒界が磁壁のピンニングサイトとして作用することにより保磁力が発現していると考えられる。実際、TEM によるローレンツ像観察により結晶粒界に沿って磁壁がピンニングされる様子が観察されている[38,29]。

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し、HDDR 粉の中の  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  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 2.5 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[40]と三島ら[41]は独立に、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、結晶粒界に極薄の Nd リッチ相を形成させ、異方性 HDDR 粉でほぼ  $\mu_0 H_c \sim 2$  T の保磁力が達成できることを示した。Fig. 6 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[40]。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  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  結晶の間の Nd の強度が増加していることから、個々の  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  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、Fig. 2 に示されているが、従来の HDDR 磁粉をはるかに



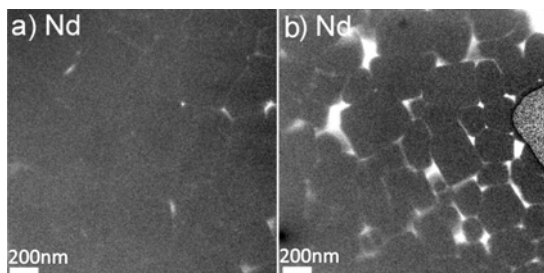


Fig. 6 SEM back scattered electron image of HDDR magnets (a) as-prepared and (b) diffusion processed by Nd-Cu. [40]

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。

液体急冷法を用いると 20-50 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 [9]。等方性であるので保磁力を焼結磁石と同列に論じることはできないが、Fig. 2 に見られるように単磁区粒子径の 1/4 程度の超微細結晶粒である割にはその保磁力は高くない。等方性で残留磁化が低いので、これまで液体急冷箔帯はボンド磁石などの中特性磁石材料にしか使われてこなかった。Lee は 1985 年に液体急冷粉を圧粉、熱間押し出しすることにより、c 面に扁平に成長した結晶の c 磁区が圧縮応力の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 [43]。最近、大同特殊鋼ではこの技術を応用してナノ結晶熱間加工異方性磁石の量産に成功している [45]。Fig. 7 に示されるようにこれらの熱間加工磁石は c 面方向に約 200 nm, c 軸方向に

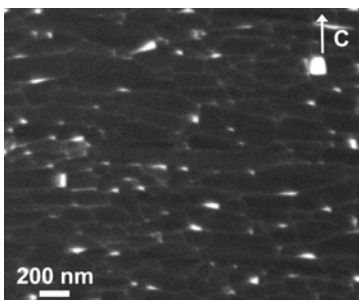


Fig. 7 SEM back scattered electron image of hot-deformed magnet. Curtsey of J. Liu.

約 50 nm の超微細結晶粒から構成され、結晶粒界部分には金属の Nd リッチ相が明瞭に観察される。Fig. 8 は大同特殊鋼による熱間圧延磁石の 180°C における残留磁化と保磁力の関係が示されている。この微細組織のために同じ残留磁化を持つ磁石であっても保磁力は焼結磁石よりも高めになる。最近 Sepehri-Amin らはこのような熱間加工磁石に前述の Nd-Cu 拡散法を適応し、2.2 T の保磁力を報告している [46]。熱間加工磁石の特徴は HDDR 法と同様、結晶粒径が微細化されても結晶

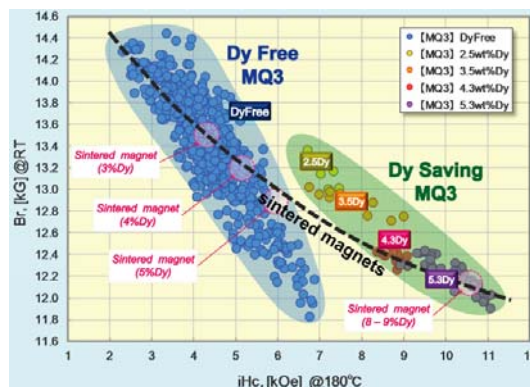


Fig. 8 Remanence and coercivity of hot deformed magnets in comparison with commercial sintered magnets at 180°C. Courtesy of A. Hattori of Daido Steel Co. Ltd.

粒そのものは大気にさらされないため、結晶粒を微細化しても酸化の影響を受けにくいところに特徴がある。

### 9. おわりに

本稿では元素戦略という観点から、これからの実用的な磁石開発を目指した研究にどのような可能性があるかを論じた。その議論にもとづき、Nd-Fe-B 系磁石で Dy などの希少元素を使わずに高保磁力化を目指すことがもっとも現実的であることを最近の研究例を示しながら論じた。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 級のネオジウム磁石が遠からず実現されるように思える。ただし、保磁力発現のためには強磁性粒を非磁性相で孤立させる必要があるため、若干の磁化の低下はトレードオフとして避けられない。しかし、結果として現行の 3 T 級(Nd,Dy)-Fe-B の最大エネルギー積  $\sim 250 \text{ kJ/m}^3$  を越える磁石となれば脱 Dy 化は達成できたと言える。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、それを目標とした工業化可能なプロセスを計画するということが必要である。このような実用に近い研究を大学や公的研究機関のテーマとすべきでないという意見があるが、現在の磁石製造業の研究規模をみると、革新的な技術開発に必要な基礎研究にまで手がまわっていないのが実情である。企業でのイノベーションの核となる基礎研究は大学・公的研究機関で推進されるべきテーマである。

このような現実的なアプローチに加え、その次に来るかもしれない将来の磁石のために、理論研究を中心とした新規化合物探索も同時に推進されるべきであろう。希少元素を使わずに、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物を越える磁石化合物が予測されれば、磁石研究は再度ブームに沸くであろう。たとえ、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  を越えなくても、現行の低特性の安価なフェライト磁石と高特性の高価な希土

類磁石のギャップを埋める安価な中特性磁石化合物が見つければ、そのマーケット価値は高いと考えられる。理論研究の結果、最高性能の磁石化合物は  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  が唯一無二であるという結論に導かれたとしても、それは今後の磁石研究の方向を定めるうえで重要な結果となる。

1. G. Hoffer and K. J. Strnat, IEEE Trans. Mag. MAG-2, 487 (1966).
2. H. Senno and Y. Tawara, IEEE Trans. Mag. MAG-10, 313 (1974).
3. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura, J. Appl. Phys. 55, 2083 (1984).
4. D. Harimoto and H. Matsuura, Hitachi Giho 23 (2007) 69.
5. M. Sagawa, S. Hirosawa, K. Tokuhara, H. Yamamoto, S. Fujimura, Y. Tsubokawa and R. Shimizu, J. Appl. Phys. 61 (1987) 3559.
6. J. M. D. Coey, IEEE Trans. Mag. 47, 4671 (2011).
7. J. M. D. Coey, Scripta Mater. 67, 524 (2012).
8. T. Shima, K. Takanashi, Y. K. Takahashi, and K. Hono, Appl. Phys. Lett. 85, 2571 (2004)
9. J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton, J. Appl. Phys. 55 (1984), 2078.
10. R. Coehoorn, D. B. De Mooij, and C. De Waard, J. Mag. Mag. Mater. 80 (1989), 101.
11. E. F. Kneller and R. Hawig, IEEE Trans. Magn. 27 (1991), 3588.
12. 広沢哲、金清裕和、「Fe-B-Nd系ナノコンポジット磁石の組織制御と磁石特性」、日本応用磁気学会第91回研究会「ナノ構造制御とプロセス」資料 No.91-5、1995年7月14日、東京
13. R. Skomski and J. M. D. Coey, Phys. Rev. B, 48 (1993), 15812.
14. S. M. Parhofer, J. Wecker, C. Kuhrt, G. Gieres, L. Schultz, IEEE Trans. Magn. 32 (1996) 4437-4439.
15. E. E. Fullerton, J. S. Jiang, C. H. Sowers, J. E. Pearson, S. D. Bader, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 380-381.
16. J. Zhang, Y. K. Takahashi, R. Gopalan, and K. Hono, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 122509
17. W. B. Cui, Y. K. Takahashi and K. Hono, Acta Mater. 59, 7768 (2011).
18. W. B. Cui, Y. K. Takahashi, and K. Hono, Adv. Mater. (2012), in press.
19. K. Hono and H. Sepehri-Amin, Scripta Mater. 67, 503 - 535 (2012).
20. R. Ramesh, G. Thomas and B. M. Ma, J. Appl. Phys. 64 (1988) 6416.
21. R. Ramesh and K. Srikrishna, J. Appl. Phys. 64 (1988) 6406.
22. P. Nothnagel, K. H. Müller, D. Eckert and A. Handstein, J. Mag. Mag. Mater. 101 (1991) 379.
23. H. Kronmüller, R. Fischer, R. Hertel, and T. Leineweber, J. Mag. Mag. Mater. 175, 177 (1997).
24. M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, and Y. Matsuura, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987), 785.
25. H. Kronmüller and M. Fähnle, Micromagnetism and the microstructure of ferromagnetic solids, Cambridge University Press, 2003.
26. F. Vial, F. Joly, E. Nevalainen, M. Sagawa, K. Hiraga and K. T. Park, J. Mag. Mag. Mater. 242 (2002) 1329.
27. W. F. Li, T. Ohkubo and K. Hono, Acta Mater. 57 (2009) 1337.
28. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima, and K. Hono, Acta Mater. 60, 819 (2012).
29. W. J. Mo, L. T. Zhang, Q. Z. Liu, A. D. Shan, J. S. Wu and M. Komuro, Scripta Mater. 59 (2008) 179.
30. M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, and Y. Matsuura, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987), 785.
31. Y. Shinba, T. J. Konno, K. Ishikawa, K. Hiraga and M. Sagawa, J. Appl. Phys. 97 (2005) 053504.
32. K. Ono, T. Araki, M. Yano, N. Miyamoto, Materia Japan 50 (2011) 379.
33. W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono and M. Sagawa, J. Mag. Mag. Mater. 321 (2009) 1100.
34. 宇根康裕 佐川真人：日本金属学会誌 76, 12 (2012).
35. 森田敏之：電気製鋼 82, 5 (2011).
36. T. Takeshita and R. Nakayama, Proceedings of the 10th International Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, Kyoto, 1989, Vol. 1, p. 551.
37. R. Nakayama, T. Takeshita, M. Itakura, N. Kuwano and K. Oki, J. Appl. Phys. 76 (1994) 412.
38. W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, T. Nishiuchi and S. Hirosawa, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 052505.
39. W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, T. Nishiuchi and S. Hirosawa, J. Appl. Phys. 105 (2009) 07A706.
40. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirosawa and K. Hono, Scripta Mater, 63 (2010) 1124.
41. C. Mishima, K. Noguchi, M. Yamazaki, H. Mitarai, Y. Honkura, 21st Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, Bled, Slovenia, 2010, p.253.
42. 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.
43. Lee RW. Appl Phys Lett 1985;46:790.
44. Khlopkov K, Gutfleisch O, Hinz D, Müller KH, Schultz L. J Appl Phys 2007; 102: 023912.
45. 服部篤：電気製鋼 82, 85 (2011).
46. Sepehri-Amin H, Ohkubo T, Yano M, Shoji T, Hono K. Proc. 22nd Inter. Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications (REPM'12), September 2-5, 2012, Ngasaki, Japan, p.71.
47. I. Ahmad, H. A. Davies, R. A. Buckley, Mater. Lett. 20 (1994) 139.
48. T. Sato, N. Oka, T. Ohsuna, Y. Kaneko, S. Suzuki and T. Shima, J. Appl. Phys. 110 (2011) 023903.