

ネオジム磁石の微細構造と保磁力

物質・材料研究機構 宝野和博

1. はじめに

ネオジム磁石は Fe, Nd, B を主成分とする合金から製造され、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 立方晶化合物を主相とする磁石の総称である。ネオジム磁石はこの主相の結晶磁化容易軸 (c 軸) が無配向の等方性磁石と、一方向に配向した異方性焼結磁石の 2 種類に大別される。等方性磁石は液体急冷法で製造され、図 1 に示すように結晶磁化容易軸が等方的であるために、回転磁化により初磁化曲線の立ち上がりが悪く、減磁曲線の角形性が悪い。結晶粒間の交換結合が弱いと残留磁化は飽和磁化の 1/2 となり、高いエネルギー積は得られない。しかし、結晶粒が磁壁のピンングサイトとして作用するので、容易に高保磁力が実現できる。一方で、異方性磁石は図 1 に示されるように、結晶磁化容易軸が一方向に強く配向しているために磁壁移動による初磁化曲線の立ち上がりが良く、減磁曲線の角形性も良好になる。異方性磁石の代表的なものは焼結磁石であり、粒内に磁壁のピンングサイトがないために保磁力は低い。Nd-Fe-B の 3 元素だけで製造される焼結磁石の保磁力は 10 kOe 程度である。別種の異方性磁石としては、水素不均化脱離再結合法 (Hydrogen disproportionation desorption recombination, HDDR) という $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を主相とする粉末を水素化し NdH_2 , Fe_2B , Fe の 3 相ナノ組織を形成し、それを再度脱水素化することにより $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を再結合させて、200 - 300 nm の超微細結晶粒が強く配向した異方性磁粉がある。

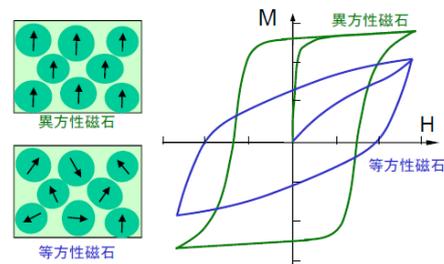


図 1 等方性磁石と異方性磁石の微細組織の模式図と典型的な磁化曲線

これらのネオジム磁石の中でとりわけ重要なのが焼結磁石で、その配向性の高さから減磁曲線の角形性が良好で、理論限界の 90% を超える 55 MGOe もの最大エネルギー積の高性能磁石が工業的に生産されている。現在のところ、焼結磁石だけがハイブリッド車・電気自動車 (HV/EV) 用の駆動モータと風力発電機の小型化・高性能化に必要な高特性を発揮できる。最大エネルギー積 50 MGOe 級の焼結磁石は極微量 Cu と Al を添加した Nd-Fe-B 三元合金を基本としており、その保磁力は 12 kOe 程度である。磁石の保磁力は温度が上がると低下し、室温で 12 kOe の保磁力もモータの動作温度の 200°C ではわずか 2 kOe 程度にまで低下し、駆動モータの使用環境で減磁してしまう。

この問題を解決するために開発された磁石が Dy 含有焼結磁石であり、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の 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。約 30% の Nd を Dy で置換した焼結磁石の保磁力は 30 kOe 程度になる。ところが Dy 置換した $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相は Nd と Dy のスピンの反平行に結合しフェリ磁性的となり、磁化が下がってしまう。そのために最大エネルギー積は 30 MGOe 程度にまで下がってしまう。現在、この 30 MGOe 級の Dy 含有高保磁力磁石が HV/EV、風力発電用磁石として使用されている。

このような Dy 含有高保磁力磁石の使用量が HV/EV の普及により急激に増加していて、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 を使わずにネオジム磁石の保磁力を 30 kOe 程度に高められないかという研究が始まった。そのための開発指針として、結晶粒径を微細化すれば焼結磁石の保磁力が増加するという経験則がある。Ramesh らは、焼結磁石の保磁力が $\ln D^2$ にしたがって結晶粒径が微細化するとともに高くなるとを報告している [1]。これは反転磁区の核生成が結晶粒の面積に比例することから統計的に導かれる結果と一致する。しかし、Nothnagel らは、この保磁力の結晶粒依存性は粒径 3-5 μm までは成り立つものの、その後急激に結晶粒径の減少とともに保磁力が下がり始めることを報告した [2]。この保磁力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示され、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ことを意味している。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、このような欠陥をなくせば保磁力は単磁区粒子サイズまで上昇し続けると考えられる。

一方、上述の HDDR 法で製造される磁石粉の結晶粒径はNd₂Fe₁₄B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16 kOe程度と、結晶粒径の割には低い。図2は焼結磁石の保磁力、HDDR 磁粉と液体急冷薄帯の等方性磁石の保磁力をさまざまな文献から結晶粒径に対してプロットした図である。HDDR による異方性磁粉の結晶粒径はほぼNd₂Fe₁₄B相の単磁区粒子サイズであるのに、その保磁力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Nd₂Fe₁₄B相の結晶粒径を下げるだけでは保磁力を高めることができないことが分かる。

Stoner-Wallfarth による孤立単磁区粒子の整合回転モデルによると、保磁力 H_c の理論値は、 $H_c = H_A = 2K_u/M_s$ 、つまり磁性相の異方性磁界 H_A で与えられる。ここで、 K_u は磁石相の一軸異方性エネルギー一定数、 M_s は飽和磁化である。Nd₂Fe₁₄B 化合物の異方性磁界は70 kOe程度であるので、整合回転モデルでは、この値が保磁力の上限となる。ところが実際の磁石では隣接する磁石相の結晶粒が静磁相互作用を受けるので、隣接粒子からの漏洩磁界で逆磁区の核発生が H_A よりもはるかに低い磁界で起こる。これを単純化すると、保磁力は $H_c = \alpha H_A - N_{\text{eff}} M_s$ の式に従うことになる。ここで、 α は比例定数、 N_{eff} は局所的な反磁場係数である。つまり、磁石の保磁力は結晶粒径、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、理想的な孤立粒子の保磁力 H_A に近づけるためには、結晶粒径を単磁区粒子径まで微細化して、個々の粒子間の交換結合を完全に分断する必要がある。また隣接粒子が磁化反転したときの静磁相互作用の影響を最小にするためには N_{eff} を最小にする、つまり、結晶粒を結晶磁化容易軸方向に伸張させた形状にすることが望ましい。このような理想的な焼結磁石の微細組織が図3に示されている。

この図のような微細構造が実現されれば焼結磁石の保磁力は現状よりも遙かに高くなると期待されるが、個々の磁性相の磁氣的結合を切る非磁性相の体積分率が增大すると、当然磁化が低下するので、非磁性相の体積分率を最小限におさえて、磁石相を磁氣的に孤立させる必要がある。このような基本的な原理はネオジム焼結磁石開発の初期のころから知られていたが[3]、実際に焼結法でそのような理想的な微細構造を作ることは困難である。そもそも、焼結磁石の微細組織についての研究は大部分80年後半から90年代のものであり、微細構造の詳細がそれほど精緻に理解されている訳ではない。実際、本稿を執筆する際に、多くの磁性材料の教科書や解説書を紐解いたが、これまで焼結ネオジム磁石の微細構造についての多くの研究論文があるにもかかわらず、その結果は教科書的には整理されていないように思える。

現在、筆者らは Dy を使わずに、ネオジム磁石の微細構造を上述のような理想的なものに近づけることにより、保磁力を異方性磁界 H_A の50%程度にまで高める研究に取り組んでいる。そのためには、現在市場に出ている磁

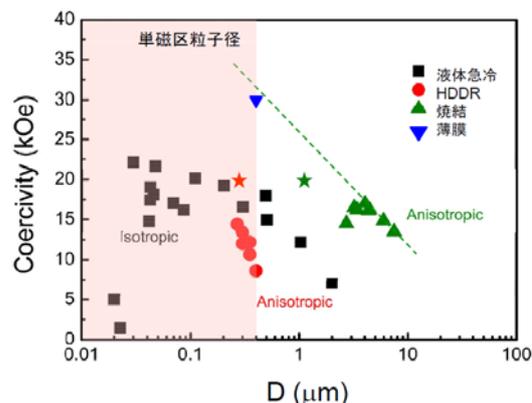


図2 さまざまな文献から収集したネオジム磁石の保磁力と結晶粒径の関係。焼結磁石(異方性)、HDDR 磁石(異方性)、液体急冷磁石(等方性)、薄膜磁石(異方性)の値が示してある。星は最近の成果によるもの。

単に焼結磁石のNd₂Fe₁₄B相の結晶粒径を下げるだけでは保磁力を高めることができないことが分かる。

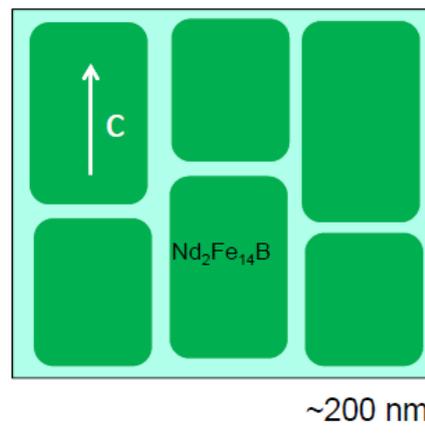


図3 高い保持力を実現するための焼結ネオジム磁石の理想的な微細組織の模式図

石のプロセス、微細構造、保磁力の因果関係を理解することが極めて重要であると考えている。本章では最新の成果に基づき、焼結磁石の微細構造と保磁力の関係を、現在ある文献から整理し、今後の高保磁力磁石開発の指針としていただくことを目的としている。

2. ネオジム焼結磁石の微細構造

ネオジム焼結磁石の微細構造は合金組成、プロセス、不純物酸素量によって大きく変化する。図4は1987年に出版された佐川らの解説論文に記載されているネオジム焼結磁石の電子線プローブマイクロアナリシス(EPMA)による反射電子像である[3]。この図でT₁と記載されているのが立方晶のNd₂Fe₁₄B相であり、T₂がBリッチ相とよばれているNdFe₄B₄相である。明るく観察されているのはNd濃度の高い部分であり、一般的にNdリッチ相と呼ばれている。また明るく観察される粒の中にクラック状の空隙(ポアー)が、さらに結晶粒界にも空隙が見える。これは、ネオジム磁石の構成元素である希土類元素のネオジム、プラセオジム、ジスプロシウムが非常に酸化しやすいために、大気中で希土類リッチ相が酸化することに原因がある。また、試料研磨中に希土類リッチ相が表面から剥離することによっても、空隙が存在するように観察される。最近の文献で見る走査電子顕微鏡(SEM)像でも多かれ少なかれ図4のような特徴が観察され、このことが過去に多くの誤解のもととなった。現在市場に出ている焼結磁石の典型的な結晶粒径は5μm程度である。このサイズからすると、微細組織解析に最も適する手法はSEMであるが、上述のような試料酸化の問題と、結晶粒界部分のNdリッチ相の厚さが2nm程度であることから、従来のSEMでは保磁力と微細構造を結びつける効果的な観察が難しかった。

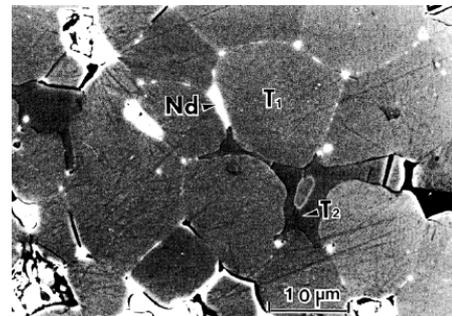


図4 ネオジム磁石開発初期のころのEPMAによる反射電子像。文献[3]からの再掲。(c)JJAP, 1987.

2002年にVialらは像分解能1nmの電界放射型高分解能SEMを用いて、結晶粒界にNdリッチな薄い層が存在することを反射電子像で明瞭に示した[4]。この文献ではNdリッチ相の粒の観察結果は示されていないが、試料が機械研磨で作製される限りは、上述のようなクラックやポアーが観察されているはずである。このようなNd-リッチ相の酸化の影響の無い試料を作製するために、最近ではSEMと同一筐体内に装着されたGaイオンの収束イオンビームにより試料表面をミリングし、大気中にさらすことなく磁石表面を高分解能SEMで観察できるようになってきた。

図5はSEM内でGaイオン研磨して作製され全く大気にさらされていない焼結磁石の反射電子像である。SEMの反射電子像のコントラストは相を構成する平均原子番号の差によって生じ、平均原子番号の大きい相が明るく観察される。左図で均一にグレーのコントラストで観察されるのが、主相のNd₂Fe₁₄B相である。注意深く観察すると、Nd₂Fe₁₄B相の粒界もわずかに明るく観察されており、結晶粒界にNdが偏析していることを示唆している。明るく観察されるのが、いわゆるNdリッチ相であり、主相とほぼ同じサイズのNdリッチ相の粒と粒界三重点に小さなNdリッチ相が存在する。重要なことはNdリッチ相には少なくとも3種類のコントラストがあること。このうち最も明るく観察されるのがdhcp-Nd(double hexagonal closed packed-Nd)相で、少し暗いコントラストを示すのが、fcc-NdO_x(face centered cubic-NdO_x)

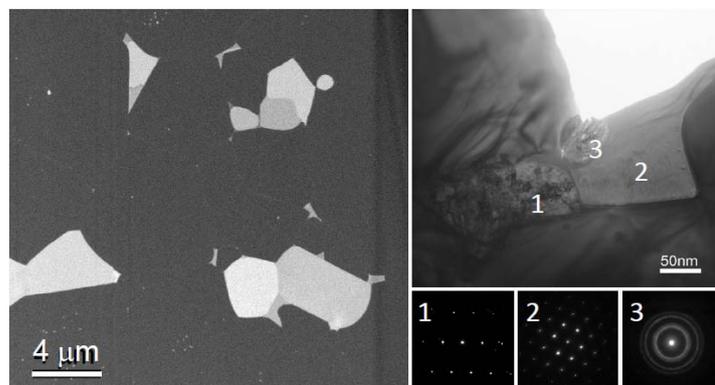


図5 (a) 収束イオンビーム法でSEM内でGaイオンミリングによって仕上げられた試料表面から観察された高分解能SEMによる反射電子像。(b) 同一資料の3種類のNdリッチ相を示すTEM明視野像と3つのNdリッチ相からえられた電子線回折像。文献[6]から、再掲。

相とされている。さらに暗く観察される Nd リッチ相中には Cu が含まれていることも確認されている[5,6]。

図 4 の初期のころの観察と比較していえることは、特殊な場合以外では焼結磁石中には空隙が存在しないことである。焼結が液相焼結で起こることを考えれば、空隙が存在しない稠密な焼結体が形成されるのはむしろ自然である。また Nd リッチ相にはここで観察される 3 つの相の他に、酸素量により Nd_2O_3 の存在も報告されている。粒内に見られる分散粒子は fcc- NdO_x であり、ほとんどの焼結磁石で同様の分散粒子が観察されるが、これらの存在により保磁力が影響を受けたという報告はない。従来文献では fcc 相は NdO とされているが、酸素量が広い範囲で変化している可能性が高く、そのため本稿では fcc- NdO_x と記載している。最近の透過型電子顕微鏡(TEM)を使ったエネルギー分散型 X 線分光(EDXS)の結果からは、Nd リッチ相は酸素量の増加に伴い dhcp-Nd 相、fcc NdO_x 相、hcp 相、 $\text{Ia}\bar{3}$ - Nd_2O_3 相へと変化するとされている[7]。また TEM/EDS による定性分析の結果、これらの相の Fe の含有量は 3-10 at.% としている。このようにネオジム焼結磁石中には酸素との反応により形成された多数の酸化物相と金属 Nd が結晶粒界三重点に Nd リッチ相として存在する。

また、金属 Nd リッチ相の中には Cu 濃度が 40at.% 程度まで濃縮した Cu リッチな Nd リッチ相も存在し[6]、一見単純なような焼結磁石の微細組織も奥が深い。Dy 含有磁石では、RE リッチ相の種類がさらに増えて、一層複雑になる。ただし、磁石の微細組織は博物学的対象ではないので、どのような構造の相が存在しているかということ自体は本質的ではない。これらのさまざまな相の存在が焼結磁石の保磁力とどのように係わるかということを理解することが重要である。

3. 最適化熱処理における微細組織変化

典型的な焼結磁石の微細組織が理解できたところで、保磁力の変化を微細構造の観点から理解してみよう。焼結磁石はほんの少しの Nd リッチ相を含む単結晶 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の粉体を磁場中で磁化容易軸への配向と同時に圧粉し、それを 950 - 1100°C の温度で焼結して製造される。焼結後の結晶粒は粉体のサイズの約 50% 程度大きくなる。焼結直後ですでに図 4 に近い組織が得られているが、それを 600°C 1 h 程度で最適化熱処理することにより保磁力が 20% 程度増加する。この現象は工業的に一般に用いられているプロセスであるが、その原因については明確な理解が得られていなかった。

Vial らは高分解能 SEM による反射電子像観察により、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粒界に均一に連続的に結晶粒界を覆うようになることを示した[4]。また Shinba らによる高分解能 TEM 観察では、最適化熱処理により結晶粒界にアモルファス状の Nd リッチ相の薄く均一な層が形成される(結晶粒界相) ことを報告している[8]。これらの結果から容易に推察されるのは、このような Nd リッチな結晶粒界相が非磁性であれば、個々の主相間の磁気的な相互作用が弱くなり、上述のマイクロマグネティックの式の α が 1 に近くなることである。しかし、これまでの研究ではこれらの Nd リッチ相がどの程度の Nd, Fe, B を含んでいるのか、また保磁力上昇に必須の微粒添加 Cu の役割は何かについては答えていない。

図 6 に 50MGOe 級の焼結磁石の (a) 焼結後と (b) 焼結後最適化熱処理された焼結磁石の走査電子顕微鏡(SEM)による反射電子(BSE)像を比較して示している。微量 Cu を含む焼結磁石では焼結後に 600°C 付近で 1 h 程度熱処理することにより、 H_c が 20% 程度向上することが知られている。BSE 像では原子の質量に依存する強度が得られるので、重い元素の濃度の高い部分が明るく観察される。Nd リッチ相の粒に加え、結晶粒界に沿っ

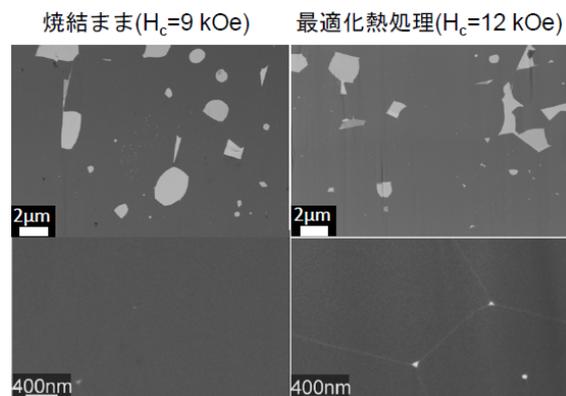


図 6 (BH)_{max}=50 MGOe クラスの市販ネオジム磁石の焼結まま材と最適化熱処理材の HRSEM による反射電子像。下図は結晶粒界部分を拡大し、コントラストを強調した像。

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 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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。その結果をさらに裏付けるのが、図 7 で示される高分解能電子顕微鏡 (HREM) 像であり、最適熱処理を加えた試料の結晶粒界にそって 3 nm 程度のアモルファス相が均一な厚さで形成されていることがわかる[6]。この粒界相の化学組成を TEM

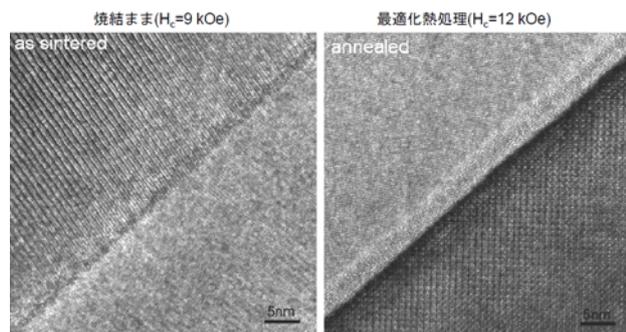


図 7 $(\text{BH})_{\text{max}}=50$ MGOe クラスの市販ネオジム磁石の焼結まま材と最適化熱処理材の結晶粒界の HRTEM 像

で定量的に同定することはできないが、3次元アトムプローブとよばれる原子レベルの解析法を使うと、定量的に結晶粒界層の組成を評価できる。

3次元アトムプローブでは、針状の試料に高電圧をかけて、試料表面に発生する高電界で原子をイオン化させ、電気力線に沿ってイオンが対向する位置敏感型検出器に拡大投影されるという原理を用いて、3次元ナノ空間の個々の原子の分布を再現出来る[9]。つまり原子レベルの3次元トモグラフィーを取得し、選択領域の原子を数えることによって任意領域の濃度プロファイル

を定量的に決定することができる。図 8 に焼結直後と最適化熱処理後の結晶粒界の 3次元アトムプローブによる元素マップと選択領域から定量化された濃度曲線を示す[10]。焼結直後の試料では結晶粒界に RE (Nd と Pr を併せて RE として表示) が偏析していることが観察される。その幅は狭く、相と定義される領域は存在しない。一方、最適化熱処理された試料の結晶粒界では、RE 濃度の高い部分が数 nm の厚さを持って観察される。これは結晶粒界のスペースの大きい場所に原子が偏析したというよりも、粒界に沿って RE 濃度の高い相が形成されたと表現するのが正しい。この粒界相の RE 濃度は約 35at.%であり、B 濃度は約 3at.%であったが、Fe と Co の強磁性元素の濃度が 67at.%にも達しているのは予想外である。EDS から予測されていた値[7]よりもはるかに強磁性元素の濃度が高いが、その磁性については不明である。また Cu が最高 2

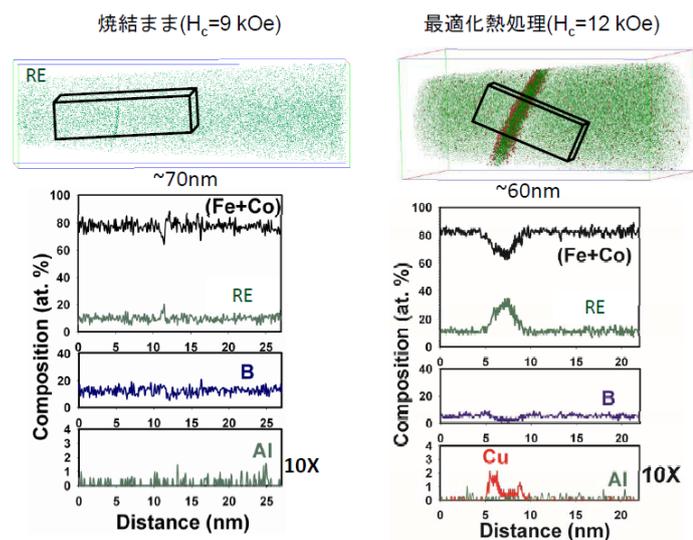


図 8 $(\text{BH})_{\text{max}}=50$ MGOe クラスの市販ネオジム磁石の焼結まま材と最適化熱処理材の結晶粒界含む領域からえられた 3次元アトムプローブによる元素マップと図中の選択領域から計算された各元素の濃度プロファイル。RE は Nd と Pr をまとめて処理。

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保磁力が向上する鍵になっていると考えられる。

重要な点はこの最適化熱処理で形成される粒界層には、酸素が全く検出されなかったことで、このことから粒界三重点にある金属 Nd リッチ相 (dhcp-Nd) の重要性が理解される。保磁力は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒の 2 粒子粒界だけでなく、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒と、粒界三重点で頻繁にみられる Nd リッチ相の粒との界面にも大きな影響を受ける。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、Nd リッチ相との異相界面にも注目する必要がある。

図9は dhcp-Nd/Nd₂Fe₁₄B 界面の3次元アトムプローブによる元素マップである[10]。元素マップで、左が dhcp-Nd 相で、右が Nd₂Fe₁₄B 相である。図中、dhcp-Nd 相の中に Cu 濃度が40%にも達する Cu リッチな相が共存しており（組成的には RE₄₀Cu₄₀Fe₂₀ に近いが、該当する相の構造は不明）、界面にも Cu が約40%まで濃縮している。我々はさらに NdO_x/Nd₂Fe₁₄B 界面も解析したが、やはり界面で Cu 濃度が濃縮した層が存在することを確認している。このことから、焼結磁石に微量添加される Cu の役割が浮かび上がってくる。

最適化熱処理による結晶粒界部分の大きな組成・構造変化は Cu を微量添加した焼結磁石で顕著に観察されており[11]、Cu が dhcp-Nd と 540°C 程度の低融点の共晶反応を示すために Cu と共存する金属 Nd リッチ相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。図9の矢印で示されたところに Cu リッチ粒子がみられる。この Cu リッチ相は dhcp-Nd 相の中に存在し、これが低融点共晶で液相になる。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っていると考えられる。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、それが固相となったのが、アモルファス粒界相であり、Nd リッチ相/Nd₂Fe₁₄B 界面に観察された Cu リッチな層を形成すると考えられる(図10)。

これらの層が Nd₂Fe₁₄B 粒間の磁気的交換結合を分断した結果、H_c が上昇したと考えられる。Nd-Cu、Nd-Fe-Cu 系ともに dhcp-Nd と低温共晶を示す相(NdCu, Nd₆Fe₁₃Cu)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[4]。このようなメカニズムは過去の研究からも推測はされていたが、最新の解析技術の応用により定量的な解析結果からメカニズムを確定していく意味は大きい。このような知見をもとに、より高い H_c を持つ磁石の組成・プロセスの設計を行えると考えている。

4. 微細焼結磁石の保磁力低下の原因

図2に示したように、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 μm 以下の粒径になると急激に保磁力が低下しはじめる。この臨界径は酸素濃度により変化することは Nothnagel により報告されていた[4]。図11は結晶粒径 4.5 μm で保磁力 17 kOe の焼結磁石(a)、結晶粒径 3.0 μm で保磁力が 16 kOe に低下し始めた微結晶粒焼結磁石(b)の SEM の反射電子像のコントラストから同定した Nd リッチ相の種類とその分布状態である。黄色が dhcp-Nd リッチ相、赤が fcc-NdO_x 相、水色が主相の Nd₂Fe₁₄B である。このことから保磁力低下の観察された 3 mm 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、これらがネットワーク形成していることが分かる。上記のように、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(dhcp-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 リッチ相が最適化熱処理時に粒界層形成の Nd 溜めの役割を果たす。

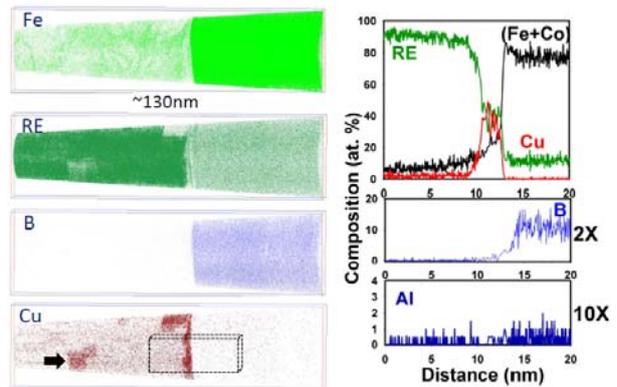


図9 (BH)_{max}=50 MGOe クラスの市販ネオジウム磁石の焼結まま材と最適化熱処理材の dhcp-Nd/Nd₂Fe₁₄B 界面を含む領域から得られた3次元アトムプローブによる元素マップと図中の選択領域から計算された各元素の濃度プロファイル。REはNdとPrをまとめて処理。

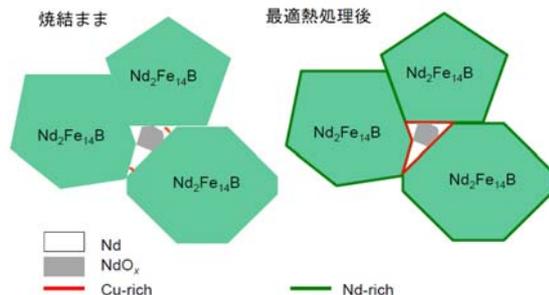


図10 焼結磁石の焼結後と最適化熱処理後の微細組織の変化の模式図

焼結磁石の結晶粒径は粉体の 50%大きくなるので、3 μm の結晶粒を達成させるためには 2 μm の粉体が必要となる。これらの粉体はストリップキャストにより製造されたフレークを窒素ガスによるジェットミリングで粉碎されて製造され、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に Nd リッチ相が適度に付着していることが望ましい。2 μm の粉体になると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てしまう。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なり、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られる。

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 μm 以下の粉体を作製し、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うことにより、平均粒径 1 μm の焼結磁石で 20 kOe の保磁力を達成している (図 2 の緑星) [12]。このように、臨界径以下での保磁力の低下の原因を取り除いて理想的な微細組織を実現することにより、Dy フリーのネオジム磁石の保磁力は着実に伸び始めている。

5. 超微細結晶粒磁石への道

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。高 H_c を得るための理想的な結晶粒径は単磁区粒子径であり、そのサイズは約 240 nm となる。このような微細な結晶粒径を持つ焼結磁石はもちろん未だかつて報告された例がない。上述の粉体と焼結体のサイズの関係が成り立つとすると、240 nm の単磁区粒子径をもつ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ないことになる。このような Nd-Fe-B の超微粉は発火の危険性があるだけでなく、仮に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粉末を得ることができても、その表面は酸化されているであろう。液体急冷法を用いれば 50 nm 程度の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の結晶粒を分散させることは可能であるが、それらは等方的であり、 H_c を高くすることが出来ても高い最大エネルギー積は期待できない (図 1)。

そこで注目されるのが、水素不均化脱離再結合法 (Hydrogen disproportionation desorption recombination, HDDR) 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 [12]、図 12 に示されるように $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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 [12]。サイズが 60 μm 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、比較的高い H_c を示す上に、結晶粒が配向し

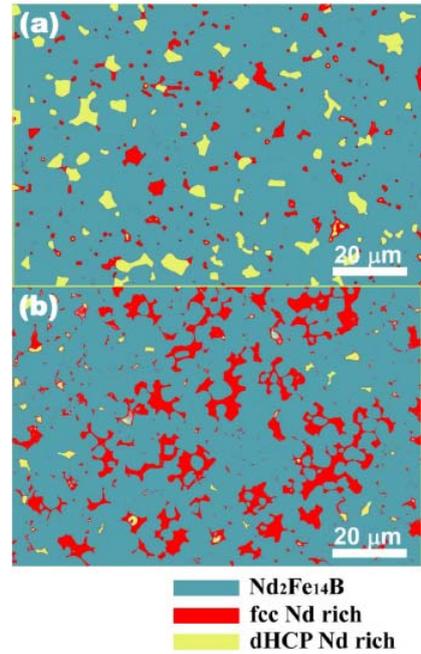


図 11 結晶粒径 4.5 μm で保磁力 17 kOe の焼結磁石と、結晶粒径 3.0 μm で保磁力が 16 kOe に低下し始めた微結晶粒焼結磁石の SEM の反射電子像のコントラストから同定した Nd リッチ相の種類とその分布状態である。黄色が dhcp-Nd 相、赤が NdO_x 相、水色が主相の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 。文献[5]から再掲。

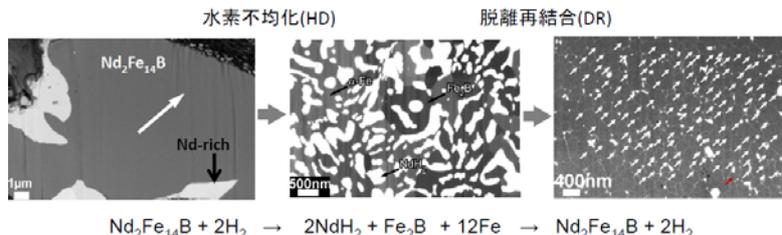


図 12 HDDR プロセスにおける微細組織変化。結晶磁化容易軸をしめす白矢印は模式的で、実測に基づくものではない。

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るが、現状の HDDR 磁粉の H_c は高々 13 kOe 程度で、図 2 の焼結磁石の保磁力を単磁区粒子径に近い結晶粒に外挿した保磁力の 50% 程度でしかない。

図 13 に保磁力 12 kOe の HDDR 粉の結晶粒界の HREM 像と粒界組成のアトムプローブ分析結果を示す。先に見た最適化熱処理された焼結磁石の結晶粒界の HREM 像 (図 7(b)) と 3 次元アトムプローブ分析結果 (図 8(b)) と比較すると HDDR 磁粉と焼結磁石の粒界構造と組成の差がはっきりする。図 7(b) に示されるように、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 (図 13(a)) はあきらかに結晶相である [14]。HDDR 磁粉のアトムプローブ解析結果によると、結晶粒界で Nd 濃度が若干高くなってはいるものの、トータル強磁性元素 (Fe, Co) の濃度が 77 at.% もあり、この粒界相が強磁性相であることを示唆している。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ングされる様子が観察されている [15]。

図 2 の焼結磁石の H_c の結晶粒依存性を単磁区粒径に相当する $D=250$ nm まで外挿すると、その H_c は 30 kOe 程度と期待される。この値は D_y フリーの Nd-Fe-B 合金としては非現実的に高い値と思われるかもしれないが、実際に 400 nm の結晶粒の薄膜ではほぼ 30 kOe の保磁力がでることが最近の実験で確認されている [17]。一方で、異方性 HDDR 磁粉の結晶粒サイズはほぼ単磁区粒子径でありながら、その保磁力は高々 13 kOe である。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 30 kOe 程度の保磁力を得ることができると期待される。

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 [18]。その結果、異方性 HDDR 粉でほぼ 20 kOe の保磁力が達成できることを示した。図 14 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。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 2 に赤星印で示されているが、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 なしで保磁力が 20 kOe まで上がるという実験事実は心強い。界面ナノ組織を制御すれば、今後さらに保磁力は 30 kOe 程度まで伸びる筈で、それを配向して低温焼結すれば、超微細結晶異方性磁石が実現される可能性が期待される。

6. おわりに

本稿ではネオジム磁石の微細構造と保磁力の関係について、過去の文献と最新の未発表の成果まで反映させて、これまでに分かってきたことを整理した。ジスプロシウム資源問題に端を発して、いま HV/EV 用高性能磁石研究の重要性が再認識されはじめてきたという背景から、本稿で

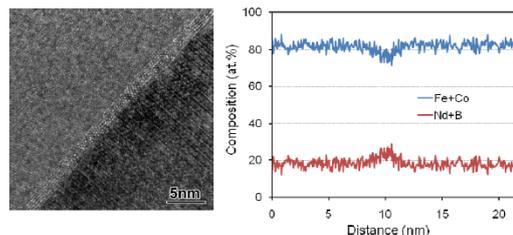


図 13 HDDR 磁粉の結晶粒界の HREM 像とアトムプローブによる組成分析結果。文献 [15] から再掲。

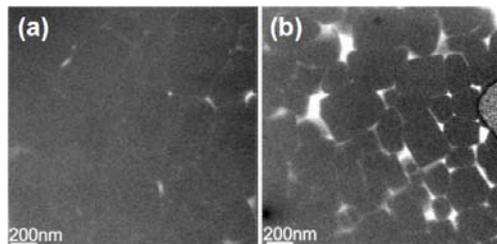


図 14 Nd-Cu 共晶合金の拡散処理された HDDR 磁粉のエネルギーフィルター TEM による Nd マップ。文献 [18] から再掲。

は異方性磁石にのみ言及した。等方性ネオジム磁石も広く使われている重要な工業材料であり、それらの微細構造と保磁力からも学ぶところが多いが、本稿では紙数の制約から一切触れなかった。Dy や Tb を焼結ネオジム磁石の結晶粒界にそって拡散させる、拡散法も重要な技術で、それらの微細構造解析も進んでいるが、それについても本稿では触れていない。しかし、本稿で記述した微結晶粒異方性ネオジム磁石の研究動向をみると、Dy を使わない 25 kOe 級のネオジム磁石が遠からず実現されるように思える。磁石研究に多くの若い研究者が参加し、80 年代、90 年代のころのように磁石研究が再び活性化されれば、必ずブレークスルーが生まれるだろう。

本稿の執筆にあたり H. Sepehri-Amin 氏に図版の作成の協力を得ました。長年の共同研究者である大久保忠勝博士の協力にも感謝します。内容は、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ロシウム使用量低減技術開発」(リーダー：東北大 杉本諭教授)、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」(リーダー：日立金属 広沢哲氏)の研究を通じて、実施した研究、学んだ内容に基づいています。また、トヨタ自動車(株)の真鍋明氏、加藤晃氏からも磁石研究の方向性について多くの示唆を得ました。ここに厚く御礼申し上げます。

参考文献

1. R. Ramesh, G. Thomas, and B. M. Ma, *J. Appl. Phys.* 64, 6417 (1988).
2. P. Nothnagel, K. H. Müller, D. Eckert, and A. Handstein, *J. Mag. Mag. Mater.* 101, 379 (1991).
3. M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, and Y. Matsuura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, 785 (1987).
4. F. Vial, F. Joly, E. Nevalainen, M. Sagawa, K. Hiraga, K. T. Park, *J. Mag. Mag. Mater.* 242-245, 1329 (2002).
5. W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, and M. Sagawa, *J. Mag. Mag. Mater.* 321, 1100 (2009).
6. W. F. Li, T. Ohkubo, and K. Hono, *Acta Mater.* 57, 1337 (2009).
7. W. J. Mo, L. T. Zhang, Q. Z. Liu, A. D. Shan, J. S. Wu, and M. Komuro, *Scripta Materialia*, 59, 179 (2008).
8. Y. Shinba, T. J. Konno, K. Ishikawa, K. Hiraga, and M. Sagawa, *J. Appl. Phys.* 97, 053504 (2005).
9. 宝野和博、*応用物理*、79, 317 (2010).
10. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, and K. Hono, 未発表
11. W. F. Li, T. Ohkubo, T. Akiya, H. Kato, and K. Hono, *J. Mater. Res.* 24, 413 (2009).
12. Y. Une, M. Sagawa, R. Goto, and S. Sugimoto, REPM'10, 21st Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications, 29 August - 2 September 2010, Bled, Slovenia.
13. T. Takashita and R. Nakayama, *Proceedings of the 10th International Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications*, Kyoto, 1989, Vol. 1, p. 551.
14. P. J. McGuinness, X. J. Zhang, X. J. Yin and I. R. Harris, *J. Less-Common Met.* 158, 359 (1990).
15. W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, T. Nishiuchi, and S. Hirosawa, *Appl. Phys. Lett.* 93, 052505 (2008).
16. W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, T. Nishiuchi, and S. Hirosawa, *J. Appl. Phys.* 105, 07A706 (2009).
17. W. B. Cui, Y. K. Takahashi, and K. Hono, 未発表
18. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, N. Nozawa, S. Hirosawa and K. Hono, *Scripta Mater.* 63, 1124 (2010).