

高性能 Nd-Fe-B 系焼結磁石における
省 Dy 技術

中 村 元*

1. は じ め に

これからの低炭素社会の実現には、電気機器の効率向上やハイブリッド自動車の低燃費への取り組みが重要である。高効率なエネルギー変換には高性能な永久磁石の使用が有効であり、Nd-Fe-B 系焼結磁石が広く用いられている。エアコンのコンプレッサやハイブリッド車の駆動モータ・発電機などに用いられている Nd-Fe-B 系焼結磁石は100~200℃程度の高温で用いられる。本系磁石は、温度上昇に伴う保磁力の減少が著しいために、室温での保磁力を十分に高めておくことで耐熱性を確保する。そして、保磁力を増大させる最も一般的な方法は Nd の一部を Dy や Tb で置換することである。しかし、単純な置換では磁石の残留磁束密度が低下するため、高い耐熱性と高い残留磁束密度の両立は困難である。如何にして少ない Dy/Tb 置換量あるいは置換なしで高い保磁力を達成できるかが高性能化に繋がる。

近年、Dy や Tb を含む希少金属に対して、資源的な観点から使用量の低減、リサイクル、代替材料の開発が活発に行われている。本系磁石に関しては高性能化を図ることが基本的にはそのまま希少金属の低減効果をもたらす。

本稿では、本系磁石の高性能化、すなわち Dy の低減に関する最近の技術動向を紹介する。

2. 保磁力増大の指針

本系磁石では主相であり磁性を担う $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の結晶粒界面に逆磁区の核が生成し、それが速やかに成長することで磁化反転すると考えられている。逆磁区の核が生成する磁場が保磁力となるわけだが、これに対する定量性を伴った理論は残念ながら見出されていない。定性的な説明によれば、核生成を助長する因子を全て取り除いたときに保磁力は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の異方性磁場 (6.4 MA/m) と等しくなると考えられている⁽¹⁾。結晶粒界近傍における結晶磁気異方性の低下や組織形態に起因した漏洩磁場の影響などにより、実際

に得られる保磁力は異方性磁場の約15%の1 MA/m 程度に留まっている。ところで、Nd の一部を Dy や Tb で置換すると化合物の異方性磁場が増大する。得られる磁石の保磁力が異方性磁場の15%程度であることは変わらないが、異方性磁場の増大効果に引きずられるかたちで保磁力が大きくなる。これが Dy や Tb の添加による保磁力増大の原理である。一方、Dy や Tb の磁気モーメントは Fe の磁気モーメントと反平行となるために、これらの元素による置換は磁性化合物の飽和磁気分極を大きく低下させる。したがって、これらの元素を合金に添加して保磁力増大を図る限りにおいて、残留磁束密度の低下とのトレードオフは避けられない。

この問題を克服するために、上述した定性的な考え方とこれまでの経験をもとにして、以下に示す Dy 低減(高性能化)へのアプローチが採られている。

- 結晶粒の微細化
- 結晶粒界面の改質
- Dy/Tb を結晶粒界近傍にのみに偏在させる

それぞれのアプローチについての最近の開発動向を次節以降に紹介する。

3. 結晶粒の微細化による高保磁力化

本系磁石は数百 μm の結晶粒では保磁力が発現せず、わずかな逆磁場で容易に磁化反転する。通常は 10~20 μm あるいはそれ以下の結晶粒径となるよう作製され、結晶粒をより微細にすると保磁力は増大することが経験的に良く知られている。図1に一例を示した。結晶粒を微細にするためには図2に示した焼結磁石作製工程の微粉碎工程において粉末粒子径が小さくなる条件で粉碎する。本系磁石は Nd や Dy などの希土類を含むために、粉碎後の微粉末は極めて活性である。そのため、粉末粒子径が概ね 5 μm 以下となると大気中では容易に燃えてしまう。従来は、比較的大きな粒子径に粉碎したものを大気中で成形していたが、磁石の高性能化に伴い、不活性ガス雰囲気中で成形する、あるいは微粉をオイル中に回収し、そのまま湿式で成形するなどして微粉が大気に曝

* 信越化学工業株式会社磁性材料研究所第二部長(〒915-8515 越前市北府 2-1-5)
Technology of the Dy Saving for the High-performance Nd-Fe-B Sintered Magnets; Hajime Nakamura (Magnetic Materials Research Center, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Echizen)
Keywords: Nd-Fe-B, grain refinement, coercivity, heat resistance, grain boundary phase, grain boundary diffusion process, Dy saving
2011年5月12日受理

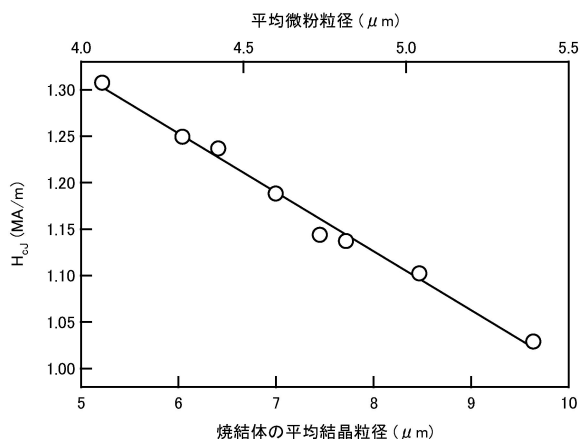


図1 結晶粒径と保磁力との関係(例)。

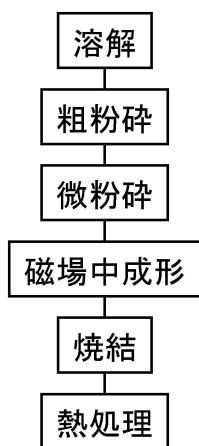


図2 Nd-Fe-B 系焼結磁石の作製工程。

されないような工夫がなされた上で、結晶粒の微細化が図られている。

保磁力機構が明らかになっていない現時点では結晶粒微細化による保磁力増大のメカニズムを説明することは容易ではないが、結晶粒が大きい場合、逆磁区が核生成して粒子内が磁化反転すると体積分率が大きいために顕著な磁化反転となって現れるが、粒径が小さいときには体積分率が小さいのでその影響が小さい、と説明されることがある。ただし、この場合は逆磁区の核生成磁場が保磁力になるのではなく、磁化反転が全体に伝播するのに必要な磁場が保磁力になるので、前節の保磁力機構に対する説明とは合致しない考え方となる。

微粉粒径を更に細くすることが試みられており、通常の3~5 μm よりもさらに細かい1~2 μm の微粉としたときに保磁力がさらに増大することがSagawaによって報告されている⁽²⁾。最も高い保磁力は1.58 MA/m(微粉粒径1.1 μm, Dyフリー)であり、通常の磁石でこの保磁力を達成するには3~4 mass%程度のDyの添加が必要である。不活性ガス雰囲気中で微粉を取り扱うのであれば原理的には新規技術をほとんど伴わずに粉末粒子径を細かくしていくことは可能である。ただし、月に数百トンを生産する大量生産を考慮すれば、安定な製造条件の確立が今後の課題であると思われる。

4. 結晶粒界面の改質

本系磁石では主相のNd₂Fe₁₄B化合物よりもNdの過剰な合金組成を用いて磁石が作製される。焼結体には主相粒子を取り囲む形態でNd-rich相と呼ばれる粒界相が存在している。残留磁束密度を高めるという観点からは主相の体積分率が出来るだけ100%に近いことが好ましいが、本系磁石の保磁力を発現させるためにNd-rich相は必須である。Nd-rich相が存在しない、あるいは正常な形態を成していないと保磁力は全く発現しない。Nd-rich相の役割としてはNd₂Fe₁₄B結晶粒表面を滑らかにし、逆磁区の核生成サイトを低減させ、個々の粒子を磁氣的に孤立させることで磁化反転の伝播を抑制していると考えられている。

本系磁石では焼結した後500~600℃程度の温度にて熱処理することで保磁力が増大する。この処理前後でNd-rich相の形態が変化することがVialらによって報告されている⁽³⁾。彼等によれば600℃での熱処理により主相粒子間に挟まれているNd-rich相がよりシャープで連続的になり、Nd₂Fe₁₄B粒子が磁氣的に孤立した形態となる。さらに、このような形態は磁石にCuやGaを添加したときに促進されることがSepehri-Aminらによって報告されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

通常量産されている焼結磁石では、Cuは添加されており、時効処理も施されている。この条件で得られる保磁力がDyフリー組成で1 MA/m程度なのであり、これ以上の保磁力増大の指針が得られているわけではない。ただし、これらの効果は通常の作製条件では焼結磁石のようなNd-rich相が存在しないHDDR磁石粉末⁽⁶⁾⁽⁷⁾やスパッタ膜⁽⁸⁾の保磁力増大で顕著である。

5. Dy/Tbを結晶粒界近傍にのみに偏在させる

(1) 粒界拡散法

第3節にて述べた磁化反転機構を考慮すれば、逆磁区の生成する主相粒界近傍でのみNdの一部をDyやTbで置換すれば、僅かな重希土類量でも保磁力は増大し、かつ残留磁束密度の低下を軽減できることになる。このアイディア自体は古く、従来から主相組成合金とDyを添加した希土類の富む焼結助剤合金の二種を別々に作製し、これらを混合して焼結することで主相結晶粒の表面近傍にDyを濃化させる手法がとられている⁽⁹⁾。しかし、焼結温度が1050~1100℃という高温であるために、Dyは主相結晶粒の界面から1~4 μm程度内部まで拡散してしまう上に粒中心部との濃度差も大きくはない。より高い保磁力と残留磁束密度を達成させるためには、出来るだけ薄い拡散領域に高い濃度で重希土類を濃化させた形態が理想的であり、これに近づけるべく重希土類をより低温で拡散させる目的で開発されたのが以下に述べる粒界拡散法である。

新規なプロセスである粒界拡散法では一旦焼結体を作製した後焼結体表面よりDy/Tbを供給し、焼結温度よりも低

い温度で液相となっている Nd-rich 相を通じて重希土類を磁石内へ拡散させ、主相結晶粒の表面近傍のみで Nd を高濃度の重希土類で置換させる。学術的には2000年に Park らによって 50 μm という薄い磁石にスパッタにより Dy を成膜して 800°C で熱処理することにより上記現象が見出されている⁽¹⁰⁾。2003年には町田らは独自に開発した三次元スパッタ装置を用いて数 mm の磁石体に Tb を成膜し、実用サイズの磁石体においても適用可能であることを見出している⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

(2) 非金属系化合物粉末を用いた粒界拡散法

筆者らの開発した粒界拡散法では、Dy や Tb のフッ化物あるいは酸化物の粉末を水あるいは有機溶媒に分散させたスラリーに焼結体を浸し、引き上げて乾燥してから拡散のための熱処理を施す⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。800~900°C 程度で行われる熱処理時に、Nd-rich 相が溶解してその一部が焼結体表面にも拡散してくる。これと塗布した粉末との間で起こる Nd と Dy/Tb との置換反応により Dy/Tb が磁石内へ取り込まれる。処理後の磁石表面には Nd がリッチになったフッ化物あるいは酸化物の残渣が存在するために、これを除去する必要がある。通常は粗く加工した磁石に粒界拡散処理を施し、その後の仕上げ研削加工時に残渣が除去される。置換反応における置換の割合は100%ではないので残渣は資源として再利用される。

粒界拡散法によって Tb を拡散した磁石の磁気特性の例を処理前の磁石の磁気特性とともに図3に示す。残留磁束密度の低下をほとんど伴わずに保磁力が 0.8 MA/m 程度増大している。同じ保磁力を示す従来の磁石と比較して残留磁束密度は約 100 mT 増大していることがわかる。この残留磁束密度の増大は磁石内部に含まれている Dy/Tb の量に起因している。図4に粒界拡散による保磁力増大量と Tb 拡散量との関係を示した。粒界拡散処理によって取り込まれる Dy/Tb 量は 0.2~0.3 mass% 程度と極わずかであり、それ以上の拡散は通常処理条件では困難である。これは、非金属系化合物粉末と置換反応を起こす Nd-rich 相の表面拡散量が律速となっているためである。したがって、粉末の塗布量を適正値以上に増加させても保磁力は増大せず、未反応物が残渣に多く含まれることになる。Tb を拡散させた場合は母材となる磁石に添加される Dy 量は従来の磁石から約 4 ポイントの低減となる。(例えば、従来組成が 10 mass% Dy だったのが粒界拡散磁石では母材が 6 mass% Dy になる)なお、Dy を拡散させた場合には効果は半減して 2 ポイントの低減となる。さらに、磁石のアプリケーションにおいて一定のトータルフラックスが必要な場合、残留磁束密度の高い粒界拡散磁石では使用する磁石体積を従来の磁石を用いるときよりも減らすことが出来るので、この分も Dy の低減に繋がる。

(3) その他の粒界拡散法

上記方法を含め、Dy/Tb の供給形態に関しては以下に示すように多様に渡る技術が報告されており、粒界拡散法がこれからの高性能磁石の作製方法として高く位置づけられてい

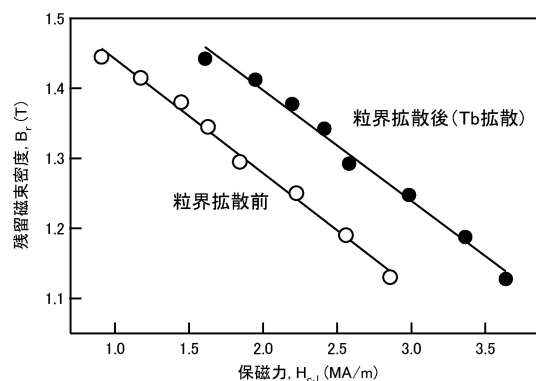


図3 非金属系化合物粉末を用いた粒界拡散処理前後での磁気特性の変化(例)。

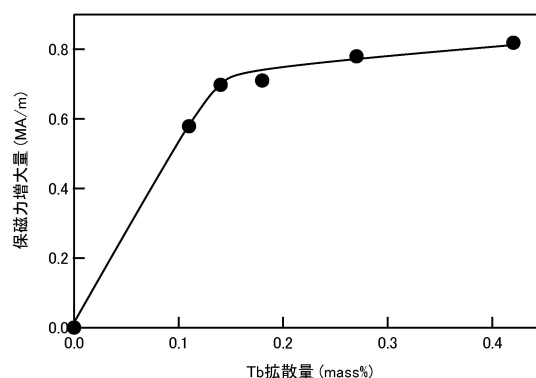


図4 非金属系化合物粉末を用いた粒界拡散による保磁力増大量と Tb 拡散量との関係。

ることがわかる。

- スパッタによる Dy/Tb 金属膜
- 非金属系化合物(フッ化物/酸化物)粉末の塗布
- フッ化物と水素化 Ca の塗布(熱処理時にフッ化物を重希土類金属に還元させて拡散させる)⁽¹⁵⁾
- Dy 蒸気拡散 (Dy メタル/合金を熱処理ボックスに投入し、拡散処理時に蒸気となった Dy を磁石に拡散させる)⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁹⁾
- 金属系(単体、水素化物、合金)粉末の塗布⁽²⁰⁾⁻⁽²³⁾

これらのうち、Dy 蒸気拡散は Dy の高い蒸気圧を利用する。拡散処理時に熱処理ボックス内に磁石とともに Dy メタル/合金を投入し、拡散処理温度である 800~900°C で Dy メタル/合金の一部が蒸気となり、これが磁石に取り込まれるかたちで粒界拡散が進行する。この方法では塗布工程がないことがメリットのひとつといえる。Dy 蒸気拡散では、酸化物を用いたときのような Nd との置換反応ではなく Dy を単に吸収するため、処理後の磁石は原理的には少なからず膨張しているが、これが磁石製品の寸法公差から外れるというほどの大きな膨張ではない。なお、Tb の蒸気圧は Fe と同程度に低いので、Tb の拡散にこの手法を適用することは困難であると考えられる。

金属系粉末を塗布する場合、フッ化物や酸化物と同様に

水、あるいは有機溶剤に分散させたスラリーとして用いることができるが、活性な金属であるために粉末粒子径をフッ化物や酸化物ほど細かくすることは困難である。したがって、スラリーの分散性の維持や酸化による寿命などを配慮する必要がある。基本的に塗布物は拡散処理温度で液相となり、塗着物すべてが吸収されるために Dy 蒸気拡散と同様にわずかな体積膨張を伴うが、極端に多い塗着量でなければ磁石製品の寸法公差の観点からは問題となるほどではない。

(4) 重希土類供給原理の違いが磁気特性と Dy 低減効果に及ぼす影響

前述したように、酸化物を塗布した場合、磁石表面に拡散した Nd-rich 相中の Nd と酸化物を構成する Dy/Tb が置換するかたちで重希土類が磁石内に取り込まれるが、それ以外の方法では金属 Dy/Tb が磁石表面で(一部は磁石成分との反応を伴い)溶解することで磁石内部に取り込まれる。これらの違いが磁石性能、あるいは Dy 低減効果に影響を及ぼす場合がある。

Dy 蒸気拡散の場合、拡散処理時に Dy が供給され続けるため、他の方法よりも多量に Dy を吸収しやすい。それ以外の方法では磁石に吸収される重希土類量は磁石表面に配置された重希土類の量に制限される。酸化物を塗布した場合はさらに、表面拡散する Nd-rich 相の量に制限を受ける。したがって、Dy 蒸気拡散は他の方法よりも保磁力の増大を向上させやすい。しかし、母材の磁石組成に対して吸収した Dy を単純加算した組成に変化することに伴い、一定値を超える保磁力増大は残留磁束密度の低下を伴う。町田らが種々の条件下で Dy 蒸気拡散処理したときの特性値⁽¹⁸⁾を図5のように再プロットすると、この磁石の場合は保磁力の増大量が約 0.4 MA/m に達した後に、残留磁束密度が急激に低下するという特徴が見てとれる。Dy を合金に添加したときの特性の変化も図5に併記したが、0.4 MA/m 以上では従来法よりも残留磁束密度の低下率が大きい。高性能化の観点からは 0.4 MA/m が保磁力増大量の最大値と考えるべきであろう。なぜならば、それ以上の増大量で残留磁束密度が低下する分と釣り合う Dy を予め母材に添加したほうが特性は高くなるからである。なお、前述したように酸化物を多量に塗布した場合、保磁力は一定値以上増大しなくなり、このような場合でも残留磁束密度の低下は見られない。

高田らの報告⁽¹⁹⁾では、Dy 蒸気拡散処理において Dy は 0.8 mass% 程度まで吸収され、0.2 mass% 以上吸収する条件下では保磁力の増大効果が著しく低下している。これは、主相結晶粒内への体拡散が顕著になったためと考えられ、同じ理由で前述の残留磁束密度の低下も説明可能である。彼らの報告値に、従来法における Dy 添加量と保磁力増大量との関係を併記したものを図6に示した。この図から Dy 低減に効果的な保磁力増大量に上限が存在することがわかる。図6の場合では約 0.35 MA/m 以上の保磁力増大を狙うならば、過剰に吸収される Dy 量を予め母合金に添加しても Dy 低減効果はほとんど変わらない。

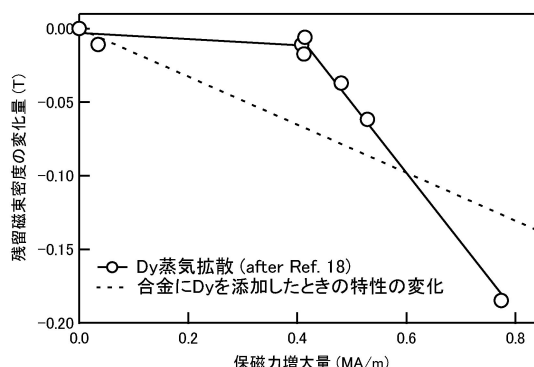


図5 Dy 蒸気拡散処理によって得られる磁気特性(文献18のデータを再プロットした)。

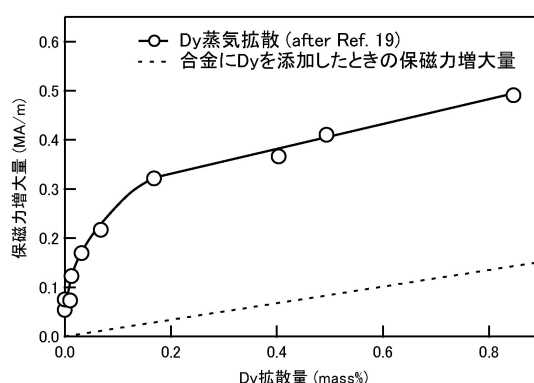


図6 Dy 蒸気拡散処理による保磁力増大量と Dy 拡散量との関係(文献19のデータを再プロットした)。

(5) 粒界拡散法以外の方法

近年、Hidaka らにより新規の合金混合法が報告されている⁽²⁴⁾。5の(1)節にて述べた合金混合法との違いは、従来は焼結助剤、すなわち低融点の合金に Dy を添加していたのに対し、新しい方法では高融点の合金に Dy を添加し、1.5 μm 程度の非常に細かい微粉としてから母合金粉末と混合する点にある。高融点であるため、焼結時には液相にはなりにくいが拡散が抑制され、これを微細にして均一に分散させることにより、従来の合金混合法よりも結晶粒界に Dy が濃く配置された組織形態になると考えられる。基本的には従来の粉末冶金のプロセスに準じているので大きなブロックにも適用できるというメリットがあるが、高温での熱処理のために磁気特性は粒界拡散法による磁石には及ばない。

6. ま と め

Nd-Fe-B 系焼結磁石は現代社会において必要不可欠な材料のひとつである。本系磁石を用いないモータの開発や新たな磁石材料の開発も盛んに行われているが、本系磁石の需要がある限り、供給の安定が図られるべきである。根本的には資源の問題であり、原料の確保を如何に行うかが最も重

要であることは言うまでもない。一方で、技術的な進歩によって供給不安を解決する方向に如何にして近づけられるかが筆者を含む磁石分野の技術者の重要課題である。希少金属である Dy を用いない、あるいは使用量を低減するための技術動向を紹介したが、現時点では、このような努力を積み重ねていくことが大切であると考えている。

文 献

- (1) 例えば, K.-D. Durst and H. Kronmüller: J. Magn. Magn. Mater., **68**(1987), 63-75.
- (2) M. Sagawa: Proc. 21st Int. Workshop Rare-Earth Magnets and Their Applications, (2010), 183-186.(注: 引用した数値はプロシーディングには記載なし)
- (3) F. Vial and M. Sagawa: Proc. 17th Int. Workshop Rare-Earth Magnets and Their Applications, (2002), 644-647.
- (4) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo and K. Hono: Proc. 21st Int. Workshop Rare-Earth Magnets and Their Applications, (2010), 47-50.
- (5) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono and T. Minowa: 第33回日本磁気学会学術講演会概要集, (2009), 95.
- (6) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono, T. Nishiuchi and S. Hirosawa: 第34回日本磁気学会学術講演会概要集, (2010), 137.
- (7) 三嶋千里, 野口健児, 山崎理央, 土井洋幸, 御手洗浩成, 本蔵義信: 第34回日本磁気学会学術講演会概要集, (2010), 135.
- (8) 佐藤 岳, 大砂 哲, 金子裕治, 嶋 敏之: 第34回日本磁気学会学術講演会概要集, (2010), 272.
- (9) 楠 的生, 美濃輪武久, 本島正勝: 電学論 A, **113**(1993), 849-853.
- (10) K. T. Park, K. Hiraga and M. Sagawa: Proc. 16th Int. Workshop Rare-Earth Magnets and Their Applications, (2000), 257-264.
- (11) 鈴木俊治, 町田憲一: マテリアルインテグレーション, **16**(2003), 17-22.
- (12) 町田憲一, 川岸尚志, 鈴木俊治, 伊東正浩, 堀川高志: 粉体粉末冶金協会春季大会概要集, (2004), 202.
- (13) H. Nakamura, K. Hirota, M. Shimao, T. Minowa and M. Honshima: IEEE Trans. Magn., **41**(2005), 3844.
- (14) K. Hirota, H. Nakamura, T. Minowa and M. Honshima: IEEE Trans. Magn., **42**(2006), 2909.
- (15) 伊東正浩, 町田憲一, 鈴木俊治, 李 徳善, 西本大夢: 日本金属学会春季講演大会概要集, (2007), 336.
- (16) 吉村公志, 森本英幸, 小高智織: 特許第4241890号.
- (17) 永田 浩, 新垣良憲: WO2008/023731.
- (18) 町田憲一, 鄒 敏, 堀川高志, 李 徳善: 第32回日本磁気学会学術講演会概要集, (2008), 375.
- (19) 高田幸生, 福本恵紀, 金子裕治: 粉体粉末冶金協会講演概要集, 平成22年度春季大会, (2010), 92.
- (20) 町田憲一, 西本大夢, 李 徳善, 堀川高志, 伊東正浩: 日本金属学会春季講演大会概要集, (2009), 279.
- (21) 國枝良太, 中根 誠, 馬場文崇, 岩崎 信, 田中 哲, 中村英樹: WO2008/120784.
- (22) 馬場文崇, 中村英樹, 田中 哲, 増田 健: 特開2009-289994.
- (23) 大野直子, 笠田竜太, 松井秀樹, 香山 晃, 今成文郎, 溝口徹彦, 佐川真人: 日本金属学会春季講演大会概要集, (2009), 115.
- (24) T. Hidaka, C. Ishizaka and M. Hosako: Proc. 21st Int. Workshop Rare-Earth Magnets and Their Applications, (2010), 100-102.



中村 元

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1993年3月 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
 1993年4月 東北大学工学部助手
 1999年9月～ 現職
 専門分野: 磁性材料
 ◎希土類系焼結磁石の開発に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★