

## Dy を使わない Nd-Fe-B 磁石の開発動向

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ウム磁石は<sup>(1)</sup>、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、発明後直ちに工業化され高性能磁石市場を席卷した。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相は飽和磁気分極  $J_s = \mu_0 M_s = 1.6 \text{ T}$ 、結晶磁気異方性エネルギー  $K_u \sim 4.4 \text{ MJ/m}^3$  を持つ化合物であり、この相が強く配向した多結晶組織を造り込むことにより、永久磁石として必要な保磁力  $H_c$  (磁石の磁化方向に反対の磁場をかけた時に、磁化反転により磁化がゼロになる磁界の強さ) と高い残留磁化が得られる。ここで  $\mu_0$  は真空の透磁率、 $M_s$  は飽和磁化である。磁石をモータや発電機の磁界発生のために使用するとき、磁化に反対方向の減磁界がかかるが、これが  $H_c$  よりも高くなると、磁石は減磁されてしまう。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  $H_c$  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、これはあくまで一斉回転により磁化が進む  $5l_{\text{ex}} \sim 20 \text{ nm}$  程度の欠陥を含まない孤立粒子に対するものである。ここで、 $l_{\text{ex}}$  は  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の交換結合長である。バルク磁石では、粒子の反磁界を考えると、 $H_A$  の1/3程度を上限とするのが妥当である。 $H_A \sim 7.7 \text{ T}$  の  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物を使った Nd-Fe-B 系市販焼結磁石の保磁力は  $1.2 \text{ T}$  程度であるが、微細構造を最適化すれば  $2.5 \text{ T}$  程度の保磁力は達成できると期待される。動作中の磁石の性能は最大エネルギー積  $(BH)_{\text{max}}$  と呼ばれる特性で表され、その上限は  $(BH)_{\text{max}} > \mu_0 M_r^2/4$  となる。ここで、 $M_r$  は外部磁界の無いときに磁石が持つ残留磁化である。高い  $(BH)_{\text{max}}$  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ウム磁石を使わざるを得ない。

このため、2005年の統計では、ネオジウ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ウム磁石が使われるようになり、近年、ネオジウム磁石最大の用途はモータに置き換わった。この応用分野の拡大により、ネオジウ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  $200^\circ\text{C}$  まで上がるので、キュリー温度がわずかに  $312^\circ\text{C}$  の  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物を使った磁石では保磁力が  $0.2 \text{ T}$  程度まで低下してしまい、使用温度で減磁してしまう。このネオジウ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<sup>(2)</sup>。Dy を含まない焼結 Nd-Fe-B 磁石の保磁力が  $200^\circ\text{C}$  において約  $0.2 \text{ T}$  まで低下してしまうのに対して、およそ1/3の Nd を Dy で置換した磁石では、 $200^\circ\text{C}$  において約  $0.8 \text{ T}$  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、Nd を Dy で置換することにより磁化または  $(BH)_{\text{max}}$  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 を全体で約 8 質量%程度使う  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{-Fe-B}$  基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。軽希土類元素の Nd 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価格も現在では安定化しており、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、これらの元素を使わずに、現在の 8 質量% Dy 含有ネオジウム磁石と同等以上の特性を出す Nd-Fe-B 系磁石の開発は、日本の自動車産業にとって重要である。

\* 国立研究開発法人物質・材料研究機構；フェロー，元素戦略磁性材料研究拠点；解析評価グループリーダー（〒305-0047 つくば市千現1-2-1）

Toward the Development of Dysprosium-free Neodymium-Iron-Boron High Coercivity Magnets; Kazuhiro Hono (National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: neodymium-iron-boron, permanent magnet, neodymium magnet, heavy rare earth element, coercivity, critical element

2015年4月8日受理 [doi:10.2320/materia.54.351]

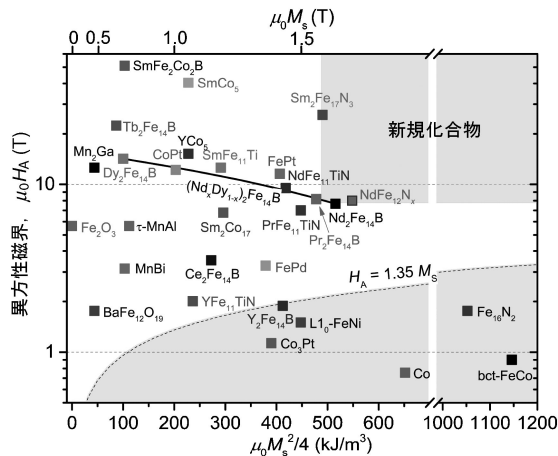


図1 過去の文献で実験的に報告された磁性化合物の異方性磁界( $\mu_0 H_A$ )と飽和磁化( $\mu_0 M_s$ ),  $\mu_0 M_s^2/4$ . 微細構造を最適化したバルク磁石で得られる最大の保磁力は概ね $\sim H_A/3$ で,  $(BH)_{\max}$  の上限は  $0.8\mu_0 M_s^2/4$  が目安となる.

## 2. 高性能磁石となり得る磁性化合物

このような背景から, Dyのような希少金属の使用量の削減を目指したさまざまな研究が日米欧中で活発に行われるようになってきた. このようなプロジェクトの中には, Dyだけでなく, Ndまでも使わない希土類フリー磁石開発の研究提案も行われている. 図1に主な磁性化合物の異方性磁界 $\mu_0 H_A$ と磁化 $\mu_0 M_s$ ならびに $\mu_0 M_s^2/4$ の関係を示す<sup>(3)</sup>. 上述のように微細組織を最適化した場合の保磁力の上限が $\mu_0 H_A/3$ , 最大エネルギー積の上限は $\mu_0 M_s^2/4$ となる. バルク磁石で保磁力を得るためには最低10%の非磁性相が必要とすると, 実際の $(BH)_{\max}$ の上限は $\mu_0 (0.9M_s)^2/4 \sim 0.8\mu_0 M_s^2/4$ となる. これらのことを考慮して図1を眺めると, 磁性化合物の物性値から最終的に得られるバルク磁石の特性の最大値を見積もることができる. また,  $(BH)_{\max} = \mu_0 M_s^2/4$ の上限を得るための条件が $H_c > \mu_0 M_r/2 \sim 0.9\mu_0 M_s/2$ であることを考慮すると,  $H_c < H_A/3$ との条件を同時に満たすのは $H_A > 1.35M_s$ となり, この条件を満たさない領域の化合物は永久磁石としては不適合となる. 新規磁石の開発を考える時に, どの化合物をベースにして磁石を作るかを決めれば, 微細構造を最適化した場合の最大特性はおおよそ予想できる. そのような特性に適した応用分野を想定し, 原料コストとプロセスコストが既存の商用磁石と価格・性能面で競合できるかを判断する必要がある. さらに, 資源量から想定される需要を賄えるかも検討した上で, 新規磁石の研究開発を進めるのが合理的である.

## 3. 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 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Nd}$ の粉を磁場中配向させ固化した

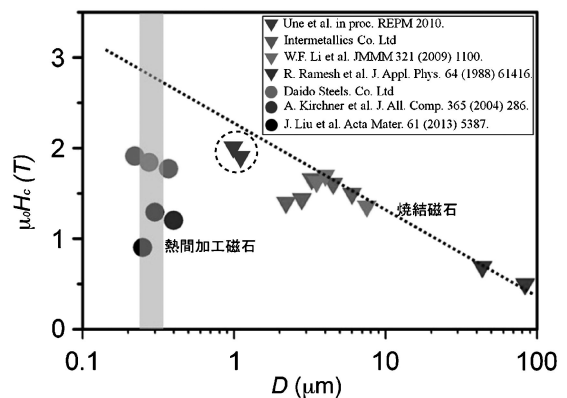


図2 文献に基づいて整理された異方性焼結磁石と熱間加工Nd-Fe-B磁石の保磁力の結晶粒径依存性.

成形体を焼き固めた焼結磁石である. 長年の研究から, 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2は, 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, 過去の文献に基づいて, 結晶粒径に対して整理した図である<sup>(4)</sup>. 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相により磁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 $D$ 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<sup>(5)</sup>. 最近の焼結磁石の詳細な微細構造解析結果によると,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶が強磁性粒相を介して交換結合していることが明らかとされ<sup>(6)(8)</sup>, 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. 最近のマクロマグネティクスシミュレーションによれば, 保磁力の粒径依存性は磁化反転した隣接粒子からの漏洩磁界によるものとされている<sup>(9)</sup>. 図2に示されるように, 焼結磁石の保磁力の結晶粒径依存性は粒径 $3\mu\text{m}$ 以上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<sup>(10)</sup>, これは臨界粒径以下で焼結磁石に副相として生成するNdリッチ相の大部分が酸化され, 結晶粒界に均一にNdリッチな相が形成されなくなることに原因があるとされた<sup>(11)</sup>. 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.

最近, 宇根らは, He雰囲気中でジェットミリングを行い, 粒径 $1\mu\text{m}$ 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2破線丸で囲んだデータ)<sup>(11)</sup>. 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、 $\mu_0 H_c \sim 2.5$  T を目指すには、Nd リッチ相の酸化を制御して、さらなる結晶粒の微細化と結晶粒界が必要であり、そのためには粒径  $1 \mu\text{m}$  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となり、その工業的なハードルは高い。

#### 4. HDDR 粉の高保磁力化

結晶粒径  $0.3 \mu\text{m}$  程度の超微結晶ネオジウ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 (Hydrogenation- Decomposition- Desorption- Recombination: 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<sup>(12)</sup>、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  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  $200 \text{ nm}$  程度の超微結晶異方性磁粉を作製できることが HDDR 法の特徴である<sup>(13)</sup>。この場合、酸素に接触するのは粗大な粉体の表面だけで、 $0.3 \mu\text{m}$  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 処理を経た磁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ため、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  $1.6 \text{ T}$  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、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<sup>(14)</sup>。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<sup>(16)</sup>と三嶋ら<sup>(17)</sup>は独立に、HDDR 磁粉に低融点の 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 磁粉でほぼ  $\mu_0 H_c \sim 2 \text{ T}$  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異方性磁粉は、マグファインという商標のボンド磁石用原料として愛知製鋼㈱で量産されている<sup>(18)</sup>。しかし、現状の大量生産されている HDDR 磁粉では結晶の配向度が低いために残留磁化が低く、スパークプラズマ焼結した焼結体でも通常の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<sup>(19)</sup>。

#### 5. 熱間加工磁石の高保磁力化

液体急冷法を用いると、 $50 \text{ nm}$  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<sup>(20)</sup>。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の圧粉体を熱間押し出しすると、結晶粒が c 面に扁平に成長すると同時に、c 軸が扁平面の垂直方向に強く配向することを見出し、液体急冷粉を出発材料とした焼結法と異なる異方性磁石の製法を発表した<sup>(21)</sup>。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、その微細な結晶粒径から焼結磁石と比べて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かった。また、母合金の Nd 濃度を上げると  $1.8 \text{ T}$  程度まで保磁力の向上が可能であるが、それに伴い磁化が大きく低下してしまう問題があった<sup>(22)</sup>。Sepehri-Amin らは HDDR 磁粉に適応した共晶合金  $\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$  を拡散させる方法を熱間加工磁石にも適用し、保磁力を  $2.3 \text{ T}$  にまで飛躍的に高めることが出来ることを示した<sup>(23)</sup>。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  $2.6 \text{ T}$  にまで高められることも示した<sup>(24)</sup>。しかし、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增大するために、磁化が著しく低下する。これらの実験はいずれも  $2 \text{ mm}$  厚程度の薄板を用いて行われたが、秋屋らは  $5.6 \text{ mm}$  の厚みの熱間加工ネオジウム磁石に  $\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$  合金粉を塗布し、それを  $650^\circ\text{C}$  熱処理することにより共晶合金拡散法が実用的なサイズのバルク磁石にも適応可能であることを示した<sup>(24)</sup>。このバルク試料を用いた実験において、試料の体積膨張が c 軸方向にだけ起こることが見出された。これは、共晶合金が粒界に浸透する際に、扁平な結晶の c 面に沿って優先的に Nd-Cu 相が浸透し、その厚みが c 軸方向に増加するためであることが分かった。そこで、共晶合金拡散処理に伴う体積膨張を治具によって拘束し、磁化の減少を最小限に止める膨張拘束共晶合金拡散法が提案された<sup>(25)</sup>。

図3に  $\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$  共晶合金で拡散処理前の熱間加工磁石、通常に拡散処理した試料、拡散処理中の膨張拘束を加えたときの熱間加工磁石の減磁曲線。

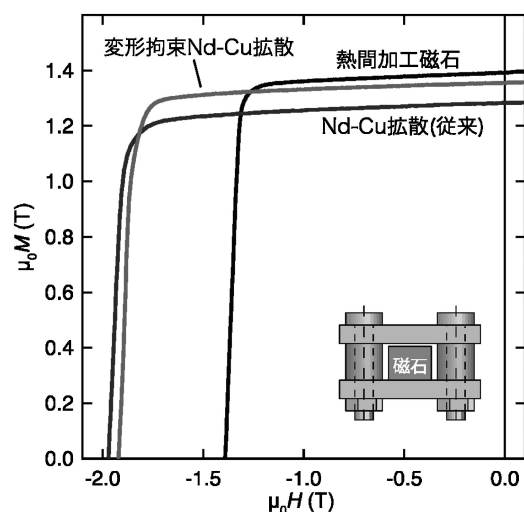


図3 熱間加工磁石とそれに Nd-Cu を拡散処理した試料、さらに膨張拘束を加えた上で Nd-Cu を拡散処理したときの熱間加工磁石の減磁曲線。

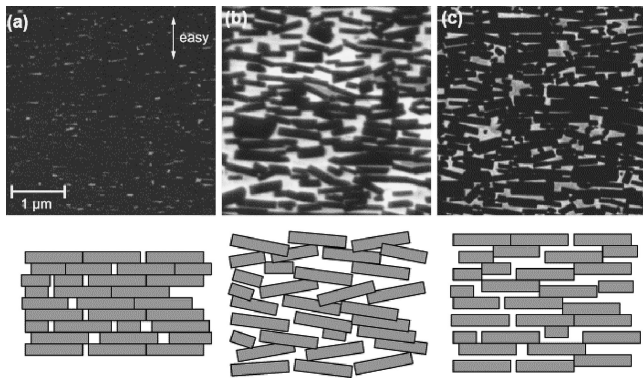


図4  $\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$  合金による拡散処理前後の熱間加工磁石の微細組織の比較. 上段はSEMによる反射電子像, 下段は微細組織の特徴を強調した模式図. 暗く観察されているのが  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物の結晶で, 白く観察されるのが Nd. 扁平な  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  粒子の磁化容易軸は扁平な面の垂直方向に向いている. (a)の拡散処理前の磁石では大部分が  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の扁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(easy)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.

試料のそれぞれの減磁曲線を示す. 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4は, 熱間加工ネオジ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  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の結晶で, 白く観察されるのが Nd の粒間層である. 図4(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4(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, Nd-Cu 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, 保磁力が 1.92 T まで高まるが, 残留磁化の低下は 1.36 T に止まっている. これは, 浸透する Nd-Cu 相の量が適度に抑制され(図4(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が焼結磁石と比較すると低いという特徴も確認された.

図5に, 焼結磁石, 熱間加工磁石, Nd-Cu により膨張拘束拡散処理を施した熱間加工磁石の室温における残留磁化と

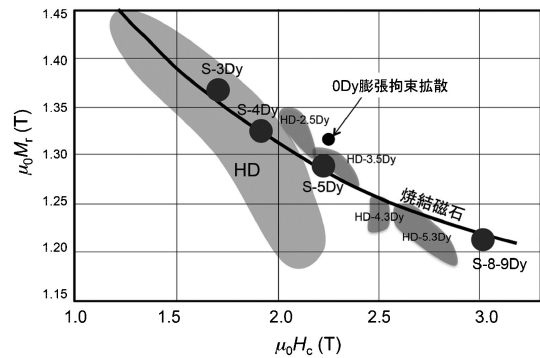


図5 市販焼結磁石と熱間加工磁石(熱間加工ままと膨張拘束共晶拡散処理した試料)の室温における保磁力  $\mu_0 H_c$  および残留磁気分極  $\mu_0 M_r$ . 図中 HD は熱間加工磁石, S は焼結磁石を表す. 焼結磁石では保磁力を高めるために Nd の Dy 置換が必要で, それに伴い残留磁化が低下する. 熱間加工磁石では Nd 量により保磁力に幅が出るが, 高保磁力化のためには Nd 量を増やすので, それに伴い残留磁化も下がる. 熱間加工磁石でも高保磁力化には Dy 置換が有効で, それに伴い残留磁化が下がる. 0% Dy 膨張拡散磁石は熱間加工磁石に膨張拘束下で Nd-Cu を拡散浸透させた磁石で, 保磁力が焼結磁石比で 5% Dy, 熱間加工磁石で 3.5% Dy 相当であり, 残留磁化はいずれの磁石よりも高い.

室温における保磁力を示している. Nd-Cu の拡散処理を行った熱間加工磁石の保磁力  $\mu_0 H_c$  は, Dy を 5% 含む焼結磁石とほぼ同等であり, 残留磁化はそれよりも高い. またほぼ同じレベルの結晶粒径を持つ熱間加工磁石と比較すると, 2.5% Dy 含有熱間加工磁石とほぼ同等であることがわかる. ハイブリッド自動車の駆動モータ応用のためには, 200°C で 0.8 T という 8% Dy 焼結磁石相当の磁石特性が必要とされているが, この特性は熱間加工磁石の微細組織制御により近い将来達成されると期待される.

## 6. おわりに

Dy のような重希土類元素量を減らして Nd-Fe-B 磁石を高保磁力化する研究は磁石メーカーで盛んに研究され, 焼結磁石に Dy や Tb を結晶粒界に沿って拡散させる粒界拡散法がすでに実用化されている<sup>(27)</sup>. Dy や Tb は, 資源量は少なくても, 希土類金属が精製される過程で一定量が産出されるので, その範囲内で軽希土類元素とともに有効に使うこと自体には問題はない. 本稿では, そのような現実的な解とは別の視点から, 果たして重希土類元素を全く使わずにどこまで Nd-Fe-B 磁石の高保磁力化が可能か, また一般に高保磁力化に伴い起こる磁化の減少をどこまで抑えることができるか, という観点から行われた研究を中心に紹介した. 焼結磁石の1/20程度の超微細結晶粒を容易に得られる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, 残留磁化の減少を最小限に抑えながら, 5%のDyを含む焼結磁石と同等の保磁力が

