

# 永久磁石材料の最近の研究

杉本 諭\*

## 1. はじめに

永久磁石は、エレクトロニクス、産業用機械、自動車などの分野で使用され、今日の私たちの生活には欠かすことのできないキーマテリアルになっている。日本金属学会は本年で創立80周年となるが、その歴史はまさに永久磁石の発展を見てきた歴史ともいえる。本稿では、ネオジウム磁石(Nd-Fe-B系磁石)を中心に永久磁石研究の発展を振り返るとともに、最近の研究についても触れる。

## 2. 永久磁石の発展の歴史

人類が永久磁石を手にしたのは紀元前であり、磁鉄鉱が最初といわれている。また、古代ギリシア、マグネシア地方で磁鉄鉱が産出されたことから、永久磁石の「マグネット」は、マグネシア地方に由来しているといわれている。しかし、人類が永久磁石を人工的に作りだしたのは、20世紀に入ってからであり、その端は、東北大の本多光太郎先生のKS鋼の発明にある。

図1<sup>(1)</sup>に永久磁石材料の強さ、すなわち最大エネルギー積( $(BH)_{max}$ )の変遷を示した。近年のネオジウム-鉄-ボロン(Nd-Fe-B)系磁石の強さは、KS鋼の約60倍であり、約100年間でその強さが急成長していることが伺える。この歴史の中で、日本人研究者が大きな活躍をしている。東大の三島徳七先生がアルニコ系磁石の基礎となるMK鋼、東工大の加藤與五郎先生と武井武先生がフェライト磁石の基礎となるOP磁石、本多先生が再び増本量先生と新KS鋼、東北大の金子秀夫先生と本間基文先生が鉄-クロム-コバルト(Fe-Cr-Co)系磁石、当時松下電器㈱の俵好夫博士が2相分離型サマ

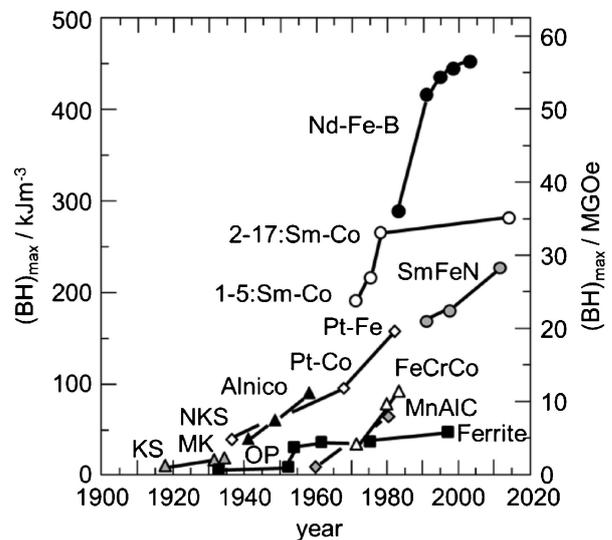


図1 永久磁石の強さの変遷。

リウム-コバルト(Sm-Co)系磁石を発明されている。俵博士が歌集「サラダ記念日」の作者である俵万智氏のお父様であることをご存じの方も多いのではないでしょうか？ そのSm-Co系磁石の特性を大きく上回る磁石が、1983年佐川真人博士によって発明されたNd-Fe-B系磁石である。この発明後は希土類3元系化合物に注目が集まり、当時旭化成㈱の入山尚彦博士がSm-Fe-N系磁石、信越化学㈱の大橋健博士がSmFe<sub>11</sub>Tiに代表されるThMn<sub>12</sub>型磁石を開発している。上述したように永久磁石の歴史は、まさに新磁石の発明の歴史であったといえるが、この中で社会と技術に大きなインパクトを与えたものを挙げるとすると、現在の使用量から考えてフェライト磁石とNd-Fe-B系磁石の2つといえる。

\* 東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料科学専攻；教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02)  
Recent Progress in the Research of Permanent Magnets; Satoshi Sugimoto(Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)  
Keywords: neodymium-iron-boron, ferrite, rare earth, coercivity, grain boundary, diffusion, grain refinement  
2016年6月10日受理[doi:10.2320/materia.56.181]

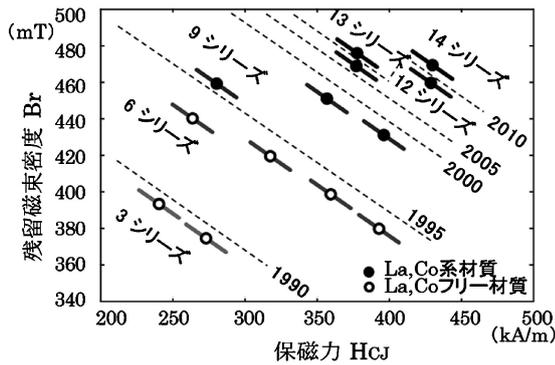


図2 フェライト磁石の磁気特性.

### 3. フェライト磁石

フェライト磁石は、マグネタイトプランバイト型(M型) ( $\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  (M = Ba, Sr))化合物を用いた永久磁石であり、その磁性はM型構造における  $\text{O}^{2-}$  を介した  $\text{Fe}^{3+}$  間の超交換相互作用に基づくフェリ磁性である。本系磁石は、原料価格が安く化学的に安定であるため、現在生産量では最も多い永久磁石となっている。また、近年の磁気特性を1980年代後半のものと比較すると、図2<sup>(2)</sup>に示すように、残留磁気分極( $B_r$ )で約30%、保磁力( $H_{cJ}$ )で約80%増加と、確実な進歩がなされている材料ともいえる。1990年代にはサブミクロンの微細粒子の作製や配向度の改善がなされた。2000年頃には  $\text{Sr}^{3+}$  を  $\text{La}^{4+}$  で置換し、4配位サイト( $4f_1$ )の下向きの磁気モーメントをもつ  $\text{Fe}^{3+}$  を  $\text{Zn}^{2+}$  で置換することによって飽和磁気分極( $J_s$ )の増加が図られた<sup>(3)</sup>。2005年頃からは  $\text{Zn}^{2+}$  を  $\text{Co}^{2+}$  とすることによって  $H_{cJ}$  の向上も可能となった<sup>(4)(5)</sup>。さらに最近ではLaの一部をCaで置換して  $B_r$  を向上させた磁石も開発されている<sup>(6)</sup>。LaCo系とCaLaCo系M型フェライト磁石は、日本の磁石メーカーの秀でた技術をもって初めて量産化できるものであり、他国の追従を許さない。

### 4. ネオジム磁石(Nd-Fe-B系磁石)の発明

Nd-Fe-B系磁石<sup>(7)</sup>発明の最初の学会発表が、日本金属学会だったことをご存じの方がどのくらいいるであろうか？1983年10月の秋期大会(秋田大)である<sup>(8)</sup>。多くの聴衆が佐川博士の発表図面を写真に残そうとしてカメラのシャッターを切る大きな音を今も覚えているほど、インパクトのある講演だった。一方、その講演概要のタイトルは「正方晶Nd-Fe系永久磁石材料」と、「B」という記述はない。これは、当時概要集が2週間前には講演大会参加者へ郵送されていたためではないかと勝手に想像している。一昨年度、日本磁気学会の岩崎コンファレンスで、本系磁石発明時に、当時の磁石メーカーがBを認識していたかどうかについてパネルディスカッションがあり、興味深く聴かせていただいた<sup>(9)</sup>。

さて、研究開発から実用化までが難しいことから、実用化

前には「死の谷」があると良くきく。しかし、佐川博士からはNd-Fe-B系磁石には、この「死の谷」はなかったと聞いている<sup>(10)</sup>。発明からわずか数年でハードディスクドライブ(HDD)のボイスコイルモータ(VCM)に搭載され、主要な用途となった。2000年頃からは、省エネのためモータの高効率化が叫ばれ、エアコン等のコンプレッサに利用された。さらには、ハイブリッド自動車(HEV)や電気自動車(EV)の駆動モータならびに発電機にまで用途は広がっている。

上述したような背景には、本系磁石の優れた磁気特性だけでなく、HDDやHEVなどの新たなアプリケーションの出現、さらにはその採用を可能にさせたストリップキャスト法<sup>(11)</sup>、水素の利用<sup>(12)</sup>、ジェットミル法<sup>(13)</sup>、各種めっき法<sup>(14)</sup>など作製プロセスの発展があった。まさに材料特性、作製プロセス、アプリケーションが一体となって発展してきた材料と言える<sup>(1)</sup>。

### 5. 希土類資源とNd-Fe-B系磁石

一方、環境問題やコストなどから、1990年代に希土類原料の生産地は米国から中国に移っていった。2000年ごろから中国は、希土類資源の輸出に対して輸出割り当て(EL)枠と輸出関税をかけた。この結果、2010年頃に価格が急騰した。特にHEV用モータの作動温度における耐熱性と  $H_{cJ}$  を得るために必要とされるジスプロシウム(Dy)が中国に偏在し、中でもイオン吸着鉱石といって放射性物質を含まない鉱石が中国の戦略物質となったため、日本にとっては死活問題となった。

この対策に貢献したのが、磁石メーカーの技術革新と文部科学省の「元素戦略」ならびに経済産業省の「希少金属代替」と謳った国家プロジェクトである。特に両国家プロジェクトは、異なる省庁が連携して進めていることから画期的であるとも言える。また、各国における希土類供給源の多角化も加速し、米国のMolycorp社がMt. Pass 鉱山にて生産再開、豪州のLynas社がMt. Weld 鉱山にて生産を開始した。さらに日本政府も米欧と連携し、2012年3月に世界貿易機関(WTO)への提訴、2014年8月には中国のWTO敗訴が決まり、2015年1月にEL枠、5月に輸出関税が撤廃されている。結果的に、希土類金属の価格は元の金額に戻りつつある<sup>(15)</sup>が、急激な価格の低下によってMolycorp社が2015年6月に破産法を申請するなど操業の悪化が伝えられている<sup>(16)</sup>。一方、中国国内でも生産・環境規制のため資源税が引き上げられ、希土類精製分離会社も6社に統合して違法採掘の引き締めが図られている。さらに、中国は国際標準化機構(ISO)での技術委員会(TC)の設置を提案した。規格が、中国主導で決まってしまうことに対して将来への影響を懸念し、日本は米国、豪州と協調してこのTCの主要メンバーとなっているが(その他の主要メンバーは中国、韓国、インド)、現状を考えると、未だ希土類資源リスクは低下していない<sup>(16)</sup>。

## 6. 粒界相の制御

5章で示した希土類資源リスク対策への技術革新により、**図3**<sup>(17)</sup>に示すように省Dyで高磁気特性のNd-Fe-B系磁石が開発されてきた。以下、これらの技術革新について紹介したい。Nd-Fe-B系磁石の優れた磁気特性は主相であるNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の優れた磁気特性によるものだが、その組織には主相以外にも粒界に存在するNd-rich相がある。このNd-rich相は高温で液相となるため、焼結時に液相焼結が進んで充填化に寄与するだけでなく、保磁力発現に重要な役割を果たしている。Nd-Fe-B系磁石の保磁力は逆磁区の発生によって左右される核発生型であると考えられているが、Nd-rich相は主相Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相を取り囲むように出現するため、主相内の粒界近傍部から発生しやすい逆磁区の発生を抑制し、さらに主相Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の磁気的な孤立を図っている。すなわち、保磁力を増加させるには、この組織形態を利用して逆磁区の発生確率を減らすことが重要である。それには、(1)Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相を小さくし単磁区粒子に近づけること、および(2)Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の粒界近傍部の逆磁区の発生を抑えるため、その部分における磁気異方性をあげ、さらに粒界相との界面の状態を良好にして、主相の磁気的な孤立を図ることである。

後者である(2)にあげた粒界相の制御の最も顕著な成果に粒界拡散法がある。Nakamuraら<sup>(18)</sup>は、DyをNd-Fe-B系焼結磁石におけるNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の粒界近傍部のみ偏析させ、残留磁束密度B<sub>r</sub>の低下を招かないで保磁力を増加させる、**図4**<sup>(19)</sup>で示すような粒界拡散法“Grain Boundary Diffusion Process (GBDP)”を開発した。GBDPでは重希土類元素(HRE)のTbまたはDyの酸化物、またはフッ化物をスラリー状にして焼結磁石に塗布し、800°C~900°Cの温度域で熱処理する。この温度域では、焼結磁石の粒界に存在するNd-rich相が液相となり、重希土類元素と置換するため粒界

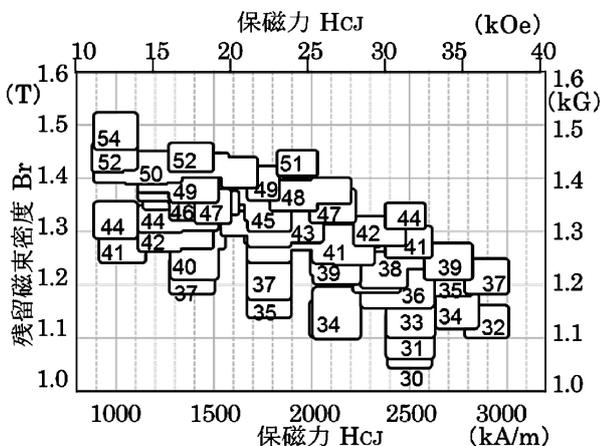


図3 Nd-Fe-B系焼結磁石の磁気特性(図中の数字は、cgs単位(MGOe)で最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>を示す)。

近傍部に重希土類元素が濃縮される。従来の焼結磁石は、Dyを添加したNd-Fe-B系合金を溶解、鑄造、粉碎、磁場中プレスして焼結する、またはDy-CoなどのDy合金をNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの化学量論組成合金と混ぜて粉碎し微粉末を作製して焼結させる方法(2合金法<sup>(20)</sup>)などで得ていたが、焼結温度が1100°C近傍であるためDyがNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相内まで拡散して磁気分極が下がり、結果的に保磁力が増加しても(BH)<sub>max</sub>が低下するという問題点を有していた。

これに対し、粒界拡散法の温度は800°C前後であるため、Dyが粒内深く拡散せず、粒界部に近い主相内に留まる。このため高い(BH)<sub>max</sub>が維持され、Dy使用量も減らせる。さらに最近では、Dyの蒸気圧が高いことに基づき、蒸着にてDyを拡散させる方法も報告され<sup>(21)(22)</sup>、同様に高い磁気特性が得られている。

一方、昭和電工<sup>(18)</sup>は、2013年に低B量Ga添加の焼結磁石において、高保磁力が得られ、Dy量も低減できることを発表した<sup>(23)</sup>。最近、Sasakiら<sup>(24)</sup>により組織観察がなされ、**図5**<sup>(25)</sup>の走査電子顕微鏡(SEM)像(反射電子像)において白色(または灰色)の相で示すような幅20nm程度でNd濃度が90at%以上のNd-rich相によってNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相が被覆され孤立しているため、高保磁力が得られると報告された。また、保磁力を劣化させるNd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>相が、保磁力への影響の少ないNd(Fe, Ga)<sub>13</sub>B相(6-13-1相)に変化することも関係

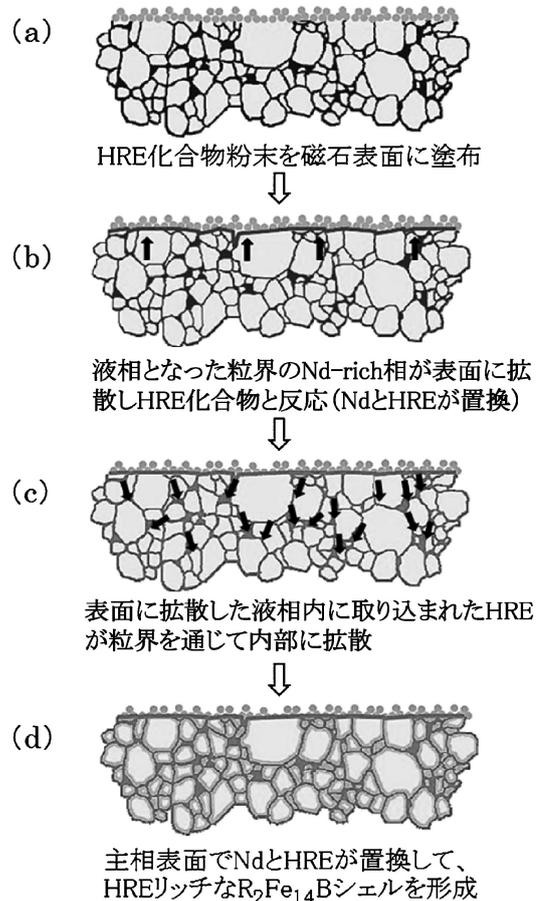


図4 粒界拡散法の模式図。

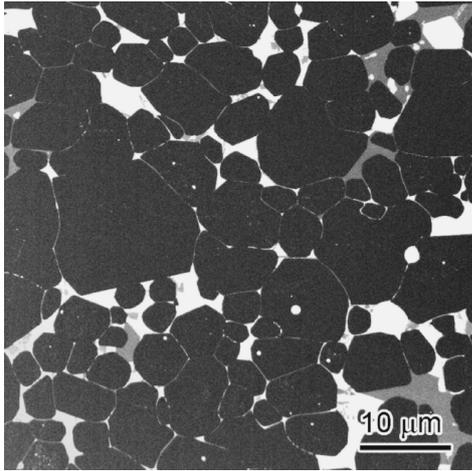


図5 Ga添加Nd-Fe-B系焼結磁石の組織。各色の相は以下の相を示す。黒：Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相、灰：Nd-rich相(6-13-1相)、白：Nd-rich相(その他)。

していると推察されている。これらは現在、本会の春秋講演大会などを中心に活発に議論されている内容である。

## 7. 結晶粒微細化

前節にあげた高保磁力化の指針(1)の結晶粒微細化には、ストリップキャストイングの各相間隔を減少させること、粉末作製のジェットミルの高速化により微粉末を得ること、焼結段階での粒成長を抑えるため低温焼結することなどがある。宇根と佐川<sup>(26)</sup>は、著者らとともにHeガスを用いた高速ジェットミルの利用によって、従来よりも細かな1μm程度の粉末の製造に成功した。また、この粉末を用いて作製したDy無添加焼結磁石において、室温で1.6 MA m<sup>-1</sup>以上のH<sub>CJ</sub>と400 kJ m<sup>-3</sup>の(BH)<sub>max</sub>を両立している。最近では、図6で示すような水素の吸収放出反応を利用した結晶粒微細化現象であるHDDR (Hydrogenation - Disproportionation - Desorption-Recombination)現象と水素の吸収に伴う体積膨張により粒界破壊または粒内破壊が生じるHD (Hydrogen Decrepitation)現象をジェットミル法と併用し<sup>(27)</sup>、さらに粒界拡散法も駆使して、単磁区粒子サイズの高保磁力粉末を報告している<sup>(28)</sup>。

一方、結晶粒が単磁区粒子サイズに近く異方性磁石となるものに熱間加工磁石があり、電動式パワーステアリング(EPS)などで需要が高まっている。また、最近、大同特殊鋼(株)と本田技研工業(株)が、高耐熱性と高磁力を兼ね備えたHRE完全フリー熱間加工磁石を世界で初めて実用化し、2016年秋に発売された新型HEVに採用され話題となっている<sup>(29)</sup>。熱間加工磁石は、液体急冷法で作製された急冷薄帯粉末を熱間押し出し成形などによって作製されるため、その組織はc軸方向に50 nm程度、c面方向に150 nmのNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B結晶粒から構成されていて、その粒界にはNd-rich相が存在する。Akiyaら<sup>(30)</sup>は、この熱間加工磁石に対

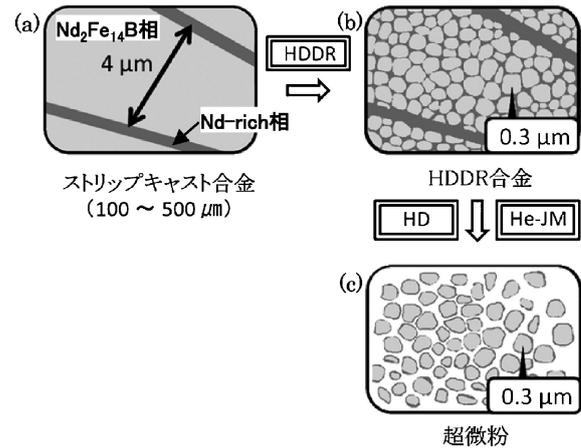


図6 単磁区粒径サイズのNd-Fe-B系粉末の作製法。

してNd-Cu、Pr-Cu共晶合金を用いて先に挙げた粒界拡散法を行い、さらに処理にともなう膨張を治具にて拘束して磁気分極の減少を最小限に留め、室温でH<sub>CJ</sub>=1.54 MA m<sup>-1</sup>、(BH)<sub>max</sub>=358 kJ m<sup>-3</sup>、200°Cでも(BH)<sub>max</sub>=190 kJ m<sup>-3</sup>と高い磁気特性を報告している。

## 8. 解析・評価技術

上記のような成果に大きく貢献したものに、最近の評価技術の進歩がある。佐々木ら<sup>(25)</sup>は、SEM、TEM、FIB、3次元アトムプローブなどの技術を駆使し、粒界相であるNd-rich相の相を特定できるまでに至るマルチスケール組織解析技術を確立している。また、高保磁力化にはNd-rich相内のNd組成が高いことが重要であること、熱間加工磁石のc面とab面でNd組成が異なること、なども報告している。元素戦略プロジェクトの一環で、SPring-8などの大型施設を用いてNd-Fe-B系磁石の保磁力機構の解析がなされてきた。中村ら<sup>(31)</sup>は、放射光高温in-situ X線回折によってNd-Fe-B焼結磁石におけるNd酸化物の変化やNd-rich相の磁性を調べている。また、Nd-Fe-B系焼結磁石の破断面をX線ナノビーム走査型XMCD顕微鏡によって解析し、磁区観察に成功している。その結果、残留磁気分極状態でも多磁区粒子が存在することや、保磁力付近で複数粒子が集团的に逆磁区を形成する様子をきれいに観察することに成功している。この他に「京」などの大型コンピュータを利用した磁化反転や保磁力機構の解析も始まり、10年前では、磁石研究者の中では感覚的に扱われていた事項でも定量的に明らかにされつつある。

## 9. 新規磁石の探索研究

Nd-Fe-B系磁石を超えるような磁石は現時点では実現されていない。また、今後、そのような磁石が発明される確率は極めて少ないと言わざるを得ない。しかし、それを旨とする研究は続けられている。

