

# 永久磁石の高性能化にみる複合組織制御\*

杉本 諭\*\*

## 1. はじめに

著者の学生時代に金属組織学の講義をしていただいていた西澤泰二先生から、「君たちは素材と材料の違いはわかりますか?」と聞かれたことがある。先生によると「材料には機能があり、特に金属材料では組織を制御することによってその機能が生み出されている」との説明であった。その後、本間基文先生の研究室の門をたたき、永久磁石材料の研究を長年行ってきたが、まさに永久磁石は単相ではなく、二相からなる複合組織を制御して磁気特性を生み出す材料であるといえる。本稿では、永久磁石におけるその複合組織の制御に用いられるプロセスと磁気特性との関係をまとめてみたいと思う。

## 2. 永久磁石の歴史と高性能化への条件

図1<sup>(1)</sup>に近年における永久磁石の強さの変遷を示した。本会の関係者ならご存じの通り、本多光太郎先生によるKS鋼の発明が人類初の人工的磁石の発端となっている。それから100年余りが経過するが、その間十数種の磁石材料が開発されてきており、永久磁石の歴史はまさに新しい材料の開発と磁気特性の向上の歴史であったといえる。永久磁石の高性能化を図2<sup>(2)</sup>で示すような飽和磁気分極 $J_s$ と残留磁束密度 $B_r$  (または残留磁気分極 $J_r$ )の差はなく保磁力 $H_{cJ}$ において磁化反転が起きるような減磁曲線で規定される理想的な場合で考えると、その強さである最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ は式(1)で示すように $J_s$ または $B_r$ の値によって規定されるため、

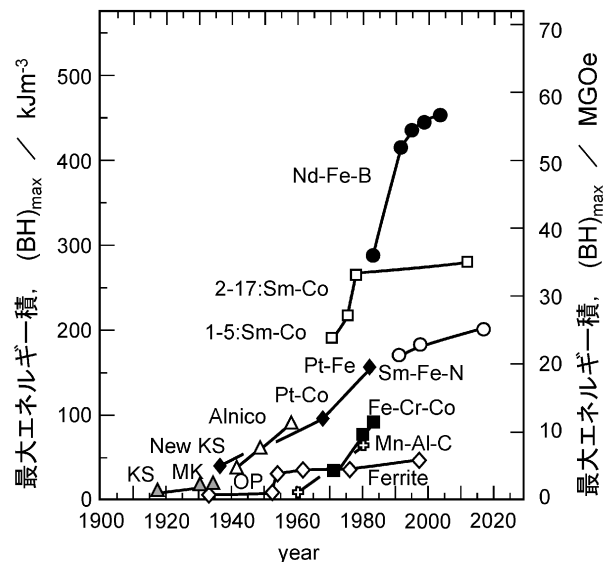


図1 永久磁石の強さの変遷<sup>(1)</sup>(文献(1)を元にアップデート, © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved).

$J_s$ の高い物質を利用しなければならない。

$$(BH)_{max} = \frac{J_s}{2} \cdot \frac{J_s}{2\mu_0} = \frac{J_s^2}{4\mu_0} \left( = \frac{B_r}{2} \cdot \frac{B_r}{2\mu_0} = \frac{B_r^2}{4\mu_0} \right) \quad (1)$$

一方、図2のような理想的な状況が成り立つのも、永久磁石に外部磁界によって磁化反転が生じないような高い $H_{cJ}$ があってこそである。結晶磁気異方性で考えると $H_{cJ}$ の理想値である異方性磁界 $H_A$ は式(2)で表され、この値が高いほど $H_{cJ}$ は高くなる。なお、式(2)中の $K_u$ は一軸結晶磁気異方性定数である。

\* 2022年3月15日、オンラインにおける日本金属学会第170回春期講演大会にて講演。

\*\* 東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻; 教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02)

Dual-Phase Microstructure Control for Improving the Magnetic Properties of Permanent Magnets; Satoshi Sugimoto (Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: Saturation magnetic polarization, coercivity, maximum energy product, magnetic single domain, magnetic decoupling, two-phase decomposition, HDDR (hydrogenation, disproportionation, desorption, recombination), Nd-rich

2021年11月5日受理[doi:10.2320/materia.61.275]

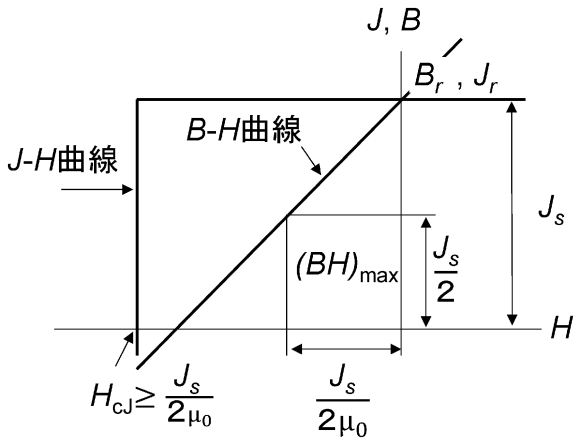


図2 理想的な減磁曲線と $(BH)_{\max}$ の関係<sup>(2)</sup>.

$$H_A = \frac{2K_u}{J_s} \quad (2)$$

しかし、この式(2)を見ると分母に $J_s$ があり、 $(BH)_{\max}$ を高めるため $J_s$ が高い物質を選ぶと、逆に $H_A$ と $H_{CJ}$ が低くなっていくことがわかる。

すなわち、永久磁石は $J_s$ (または $B_r$ )と $H_{CJ}$ という相反する磁気特性を両立させるために複合組織を制御している材料であり、それを実現させるための製造プロセスは近年において目覚ましい発展を見せた。KS鋼の約60倍の強さを有し佐川真人博士によって開発されたNd-Fe-B系磁石<sup>(3)</sup>は、この複合組織を制御して今や究極の磁石材料となり、電子・電気製品、電気自動車、さらには次世代航空機や風力発電などに利用され、政府が掲げるカーボンニュートラルの実現に欠かすことのできない材料となっている。

### 3. 磁気特性と複合組織との関係

#### (1) 残留磁束密度と角形性

それでは永久磁石において、飽和磁気分極 $J_s$ や残留磁束密度 $B_r$ と保磁力 $H_{CJ}$ の両立をどのように実現するのか考えてみる。 $B_r$ と $J_s$ には式(3)の関係がある。

$$B_r = J_s \cos \theta \quad (3)$$

ここで $\theta$ は、最も磁化されやすい方向である磁化容易軸方向と永久磁石を機能させる際の外部磁界方向となす角度であり、これらを一致させることによって図2で示したような角形性の高い減磁曲線が得られる。永久磁石において磁化容易軸方向を揃えて図2のような高い $(BH)_{\max}$ を目指すのが異方性磁石であり、磁化容易軸方向がランダムなのが等方性磁石である。同時に保磁力より低い印加磁界で磁化反転が起きるような箇所があると角形性が低くなり磁気特性も低いものとなる。

#### (2) 保磁力

##### (a) 単磁区粒子の場合

一方で保磁力の発現に関しては様々な機構が唱えられてき

表1 代表的な元素、化合物における磁気特性と単磁区粒子サイズ<sup>(4)</sup>.

| 物質名   | 飽和磁気分極, $J_s$ (T) | 異方性磁界, $H_A$ (MAm <sup>-1</sup> ) | 単磁区粒子臨界径, $D$ (nm) |
|---|-------------------|-----------------------------------|--------------------|
| Fe  | 2.15              | 0.05                              | 12                 |
| Co  | 1.81              | 0.6                               | 8                  |
| SmCo <sub>5</sub>                               | 1.07              | 32.1                              | 1500               |
| Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B              | 1.60              | 6.1                               | 210                |
| Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>3</sub> | 1.57              | 11.2                              | 380                |

た。結晶粒を微細にしていくと磁壁が入らず一つの磁区である単磁区粒子となったほうがエネルギー的に安定となるが、まず、この磁化反転によって保磁力が決まる場合を考えてみよう。単磁区粒子の大きさは材料の持っている磁気異方性によって異なり、表1<sup>(4)</sup>のように各種材料の単磁区粒径は異なっている。これを見ると希土類元素を含む希土類磁石化合物の方が大きく、Fe、Coなどの遷移金属元素の方が小さいことがわかる。また、磁気異方性も希土類元素を含む材料の磁気異方性が化合物の結晶磁気異方性に起因する一方、Feなどの遷移金属元素の場合には形状によって生じる反磁界を利用した形状磁気異方性によるものであるため、その異方性磁界 $H_A$ は結晶磁気異方性を利用した希土類磁石化合物の方が大きいことがわかる。

単磁区粒子の場合、単磁区粒子の自発磁化(飽和磁気分極 $J_s$ )は磁化容易軸方向に向いている。その方向と反対向きの外部磁界をかけた際、自発磁化が徐々に回転して磁化容易軸方向から外れ、磁気分極の値がゼロになった時の外部磁界の大きさが保磁力に相当する。結晶磁気異方性を利用したNd-Fe-B系磁石などの希土類磁石では、保磁力の理論値は先に述べたように式(2)で示される $H_A$ であり、 $J_s$ が低く一軸結晶磁気異方性定数 $K_u$ の大きな化合物ほど保磁力が高くなる可能性がある。一方、形状磁気異方性の場合には高い飽和磁気分極をもつ材料の単磁区粒子の形状を細長くすることによって磁化反転しづらい粒子となる。このような単磁区粒子を形成させることが磁石の性能を上げることには重要である。ただし、この磁石特性を生み出す単磁区粒子の相よりも低い外部磁界で磁化反転してしまうような相が出現してしまうと保磁力は劣化するので、その出現を抑えて均一性の高い組織形態とすることも重要となる。

ただ、以上の単磁区粒子に基づく保磁力機構は磁氣的に孤立した単磁区粒子に成り立つ理論であることから、永久磁石の保磁力を発現させるためには、単磁区粒子が孤立するような組織形態を作り上げる必要がある。すなわち、この組織がまさに本稿で述べる複合組織であり、マトリックスを非強磁性相、孤立した単磁区粒子を強磁性相とする複合組織が相当する。

一方で非強磁性相であるマトリックス相の体積分率が高く

なると保磁力は高くなるものの、永久磁石全体の飽和磁気分極が低下するため、式(1)で示す最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ も低下してしまう。その意味で単磁区粒径が小さい遷移金属化合物で保磁力を発現させようとする、相対的にマトリックス相の体積分率を高くせざるを得ないというデメリットが出る。また、単磁区粒子の磁化容易軸が一方向に揃っていないと異方性磁石にならず、これも $(BH)_{\max}$ が低くなる。すなわち永久磁石は上述した複合組織を如何に制御して上述した残留磁束密度 $B_r$ と保磁力 $H_{CJ}$ を両立させて高い最大エネルギー積を得るかを絶えず求めている材料である。

### (b) 多磁区粒子の場合

次にこの強磁性の単磁区粒子が非強磁性相に分断されず孤立されていない組織の場合を考えてみよう。例えば単磁区粒子がつながって連続体になってしまった場合などがこれに相当する。この場合では磁気異方性が小さい材料ほど強磁性相が連続体となって磁壁が入りやすくなり、その磁化反転も単磁区粒子の回転による磁化反転ではなく磁壁移動による磁化反転となって低保磁力となる。一方、磁壁が入るサイズになっても、一旦高い磁界を印加して(着磁磁界： $H_{\text{ex}}$ )粒内の磁壁を掃き出してしまえば、単磁区粒径よりも大きな粒子径でも単磁区粒子と同じ状況を作り出すことができる。逆向きの外部磁界が印加されても、もし、この状態を維持できるならば高い保磁力を得ることができる。この場合の保磁力は磁壁が粒内に入ってしまうときに印加されている逆向きの外部磁界の値で決まり、その磁界がKronmüllerの式(式(4))で表される核生成磁界 $H_n$ である。同時にこの保磁力機構が核生成機構である。なお、 $\alpha$ は $H_A$ の低下を示す係数であり、 $N_{\text{eff}}$ は局所的な反磁界係数である。

$$H_n = \alpha H_A - \frac{N_{\text{eff}} J_s}{\mu_0} \quad (4)$$

この機構において高保磁力を得るには、外部磁界を印加して磁壁を掃きだし、単磁区粒子となった粒子の周りを非強磁性相で取り囲んで、再び磁壁が入らないようにした複合組織形態を作ることが重要であることは単磁区粒子の場合と同じである。式(4)からすると異方性磁界 $H_A$ が大きな希土類磁石化合物が有利であることがわかるが、注意しなければならないのが磁壁を完全に掃くための着磁磁界 $H_{\text{ex}}$ と異方性磁界 $H_A$ の関係である。すなわち、 $H_A$ が大きすぎると $H_{\text{ex}}$ の大きさが十分でない場合には、磁壁が粒内から完全に掃きだされずに逆磁区として残存して、高い保磁力が得られなくなる。この意味でどのような永久磁石をどのくらいの着磁磁界で利用するかは用途によって検討しなければならない。

一方、磁壁が入っても析出物などによってその磁壁移動を妨げることができれば高保磁力を得ることができ、この保磁力機構は磁壁のピンニング機構と呼ばれている。図3に(a)核生成機構、(b)磁壁のピンニング機構の永久磁石における初磁化曲線と減磁曲線を示した。核生成型の初磁化曲線は磁界印加すると急に磁化が立ち上がるが、十分な磁界を印加しないと高い角形性と高い保磁力からなる減磁曲線は得られな

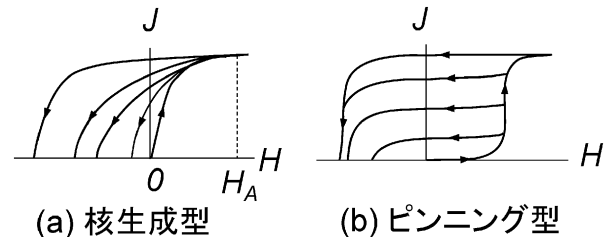


図3 初磁化曲線と減磁曲線。(a)核生成型、(b)ピンニング型<sup>(2)</sup>。

い。これが上述した $H_A$ と $H_{\text{ex}}$ の関係である。一方で磁壁のピンニング型の初磁化曲線は磁界を印加しても磁気分極は急には立ち上がらず高くないが、保磁力はある程度発現する。

最近まで、核発生機構と磁壁のピンニング機構の違いを明確に説明することができなかったが、後述の元素戦略磁性材料拠点(ESICMM)における物質・材料研究機構(NIMS)を中心とした解析により、上述の複合組織におけるマトリックス(粒界相)の磁性によって変わることが明確になった。この意味で永久磁石の理論が大きく進歩したといえる。

以上をまとめると磁気異方性を生み出す相を単磁区粒子として磁化容易軸を揃え、さらにその体積分率を高くしながら非強磁性相中に分散させる組織からなる複合組織を自然界に即して形成させるのが永久磁石材料の作製プロセスとなる。以下では著者らの研究を中心にその複合組織を実現させている事例について紹介する。

## 4. Fe-Cr-Co 系磁石

1971年に金子秀夫教授、本間基文教授ら<sup>(5)</sup>によって開発されたFe-Cr-Co系磁石は、スピノーダル分解によって非強磁性のCr-rich相( $\alpha_2$ )内に単磁区粒子サイズの強磁性FeCo-rich相( $\alpha_1$ )を出現させた複合組織を形成させて磁気硬化させる材料である。高温の $\alpha$ 単相領域で溶体化処理した後、二相分離面以下の温度で磁界を印加させながら熱処理するとFeCo粒子は静磁エネルギーを下げようとして磁界方向に伸長することから、その保磁力機構は形状磁気異方性と位置付けられる。さらに多段時効処理、続く連続冷却処理を施すと $\alpha_1$ 粒子は形状を保ちながら成長し、 $\alpha_1$ 相はよりFeCo-richに $\alpha_2$ 相はよりCr-richと両相の組成差が拡大する。それぞれの相のキュリー温度( $T_c$ )を見てみると二相分離面直下では $\alpha_1$ 相、 $\alpha_2$ 相とも室温以上の $T_c$ を持ち強磁性であるが、連続冷却処理後では $\alpha_1$ 相の $T_c$ はさらに高温に上がってより強磁性、逆に $\alpha_2$ 相の $T_c$ は室温以下となり非強磁性となる。この現象は、初磁化曲線をアナログ式装置で計測し、本系またはアルニコ磁石の研究に携わった経験者であれば気づいているように、高温での磁界中時効処理後に急冷した試料の初磁化曲線が核発生型であるのに対し、連続冷却処理後では磁壁のピンニング型の初磁化曲線を示すことでもわかる。すな

わち連続冷却処理で組成差が拡大することによって強磁性 FeCo-rich ( $\alpha_1$ ) 相の単磁区粒子が非強磁性の Cr-rich ( $\alpha_2$ ) 相に囲まれる複合組織形態をとり磁氣的に孤立化が図られていることになる。さらに Fe-Cr-Co 系合金の二相分離面は磁気変態の影響により分離曲線が非対称となって FeCo 側に移行して尾根、すなわち Nishizawa Horn<sup>(6)</sup>を形成しているため、二相分離面直下の高温での熱処理では副相であった  $\alpha_1$  相が連続冷却処理後の低温では体積分率の高い主相へと変化する。すなわち  $\alpha_1/\alpha_2$  の量比が逆転し、 $\alpha_1$  相が単磁区粒子サイズで非強磁性の  $\alpha_2$  相によって囲まれながらも主相として存在する複合組織を得ることができる<sup>(7)</sup>。

本系磁石合金における Cr 組成を増加させると非強磁性で

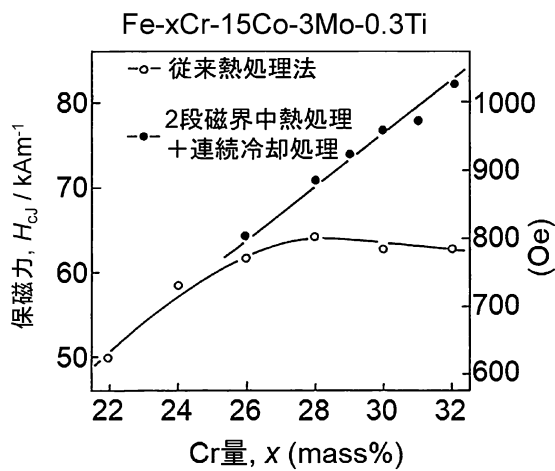


図4 Fe-Cr-Co 系磁石における Cr 量(非強磁性相量)による保磁力依存性<sup>(8)</sup>。

ある粒界に存在する  $\alpha_2$  相が増え、 $\alpha_1$  相の磁氣的孤立化が進んで保磁力を増加させることができる。著者ら<sup>(8)</sup>は、磁界中時効処理ならびに連続冷却処理を工夫することにより図4のように Fe-Cr-Co 系磁石の保磁力が Cr 量とともに単調に増加することを明らかにしている。

また、本系合金への Mo 添加は  $\alpha_1$  相と  $\alpha_2$  相の格子定数のミスマッチを広げるため、スピノーダル分解における  $\alpha_1$  粒子の  $\langle 100 \rangle$  への異方的分解を促進され、 $\alpha_1$  粒子の軸比も増加して高保磁力が得られる。従って Mo を添加した  $\langle 100 \rangle$  単結晶および柱状晶を用いると高い磁気特性が得られる。著者ら<sup>(9)-(11)</sup>は、これに加えて本系磁石合金が現有の永久磁石の中で唯一冷間加工できる材料であることを利用し、電磁鋼板と同じように再結晶組織を形成させて高性能化を図っている。この方法は本系合金の二相分離面以上の温度で出現する  $\alpha$ ,  $\alpha+\gamma$ ,  $\alpha+\gamma+\sigma$  相間の相変態と冷間圧延を組み合わせることによって、図5のように最近の鉄鋼材料でも注目されている数 mm 以上の異常粒成長からなる  $\langle 100 \rangle$  再結晶組織が形成できることを示した方法であり、その磁気特性も単純な铸造したままの合金の場合よりも格段に高い。

以上、Fe-Cr-Co 系磁石は Fe 系合金で知られている相変態をうまく利用して必要な複合組織を形成させ磁気特性を発現させている永久磁石といえる。

## 5. 二相分離型 Sm-Co ( $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ) 系磁石

二相分離型 Sm-Co ( $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ) 系磁石は、1968年 Nesbitt<sup>(12)</sup>, Tawara と Senno<sup>(13)</sup>により、 $\text{RCO}_5$  化合物 (R: 希土類元素) の Co の一部を Cu で置換した組成合金において、イ

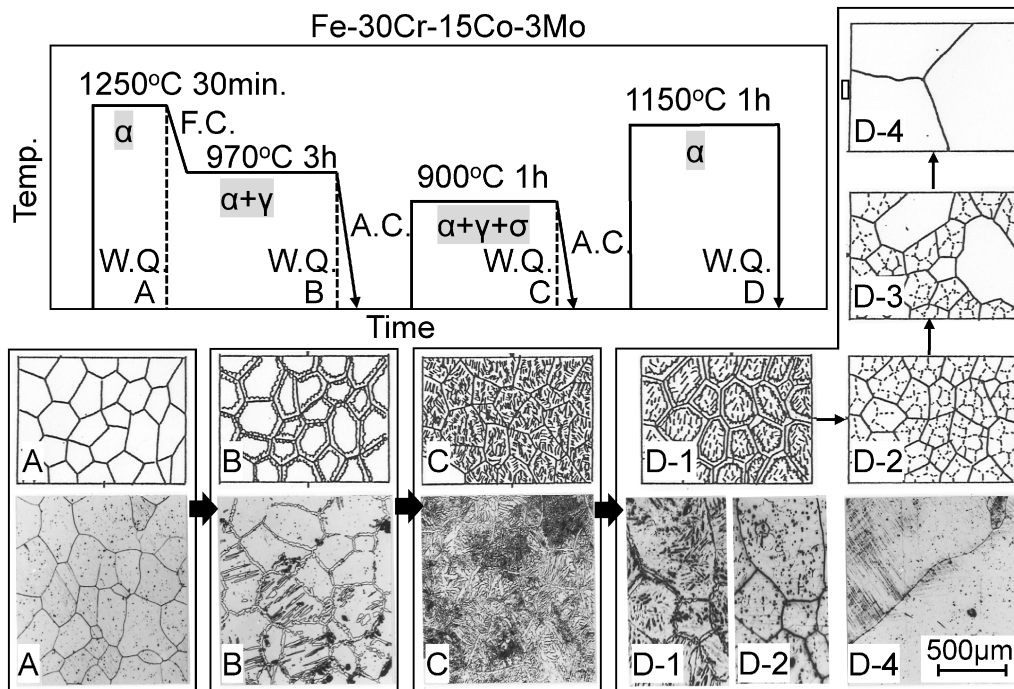


図5 Fe-Cr-Co 系磁石における異常粒成長過程<sup>(9)-(11)</sup>。

ンゴット状態でも熱処理によって高保磁力が得られると報告されたことに端を発する。その後、CoをFeで置換し、R量を低下させ、Zr, Hf, Tiの添加によってFeの含有量を増加させて特性の向上を図ってきた<sup>(14)</sup>。さらに最近ではNd-Fe-B系磁石で培われてきた作製プロセスを応用し、その磁気特性は再び向上してきている<sup>(15)</sup>。

本系永久磁石の製法上の特徴は熱処理にある<sup>(16)</sup>。すなわち1200°C近傍で焼結させ、そのまま1130~1170°Cの溶体化処理、さらに750~850°Cで等温時効処理した後400°C以下まで連続冷却処理する熱処理である。焼結ではSm-richの液相が出現するために磁性相の充填率が上がる。一方、その温度から数十°C下げた温度で行う溶体化処理は、液相を消し、その後の等温時効処理ならびに連続冷却処理で後述の均一なセル状の二相分離組織を形成させるために必要な処理で、Cu, Feが固溶したSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>相(Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>型構造またはTbCu<sub>7</sub>型構造)单相からなる過飽和固溶体を形成させる熱処理である。また、Zrなどの添加元素は溶体化処理時に形成させる過飽和固溶体の固溶領域を広げるために重要な添加元素であり、これによってFe量を増加させることができる<sup>(17)</sup>。等温時効処理はセル構造の組織の大きさを決めるものであり、その後の連続冷却処理は二相間の組成差の拡大に重要な役目を担っている。図6に著者ら<sup>(18)</sup>が学生時代に観察した等温時効処理後と連続冷却処理後のTEM組織を示した。その形態は数百nmのSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>相を数nmのSmCo<sub>5</sub>相が取り囲むセル状の二相分離組織を示すが、等温時効処理後と連続冷却処理後の両者には組織形態の差はないものの、保磁力の値には差が見られる。これは等温時効処理時にセル状組織は形成されるが、連続冷却処理中にFeとCoはSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>相中へ、CuはSmCo<sub>5</sub>相中へと拡散が進み、SmCo<sub>5</sub>相

の飽和磁気分極が低下して異方性磁界が増加した、もしくはキュリー温度が低下して非強磁性となったことが関係していると考えられる。結果、そのSmCo<sub>5</sub>相によって単磁区粒子サイズのSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>相がとり囲まれて磁氣的孤立化が進み、連続冷却処理した試料では高保磁力を示して、その初磁化曲線も磁壁のピンニング型となるものと推察される。今後、連続冷却処理前後におけるこのセル界面に存在するSmCo<sub>5</sub>相の磁性は研究の対象となるであろう。一方で溶体化処理がしっかりできずに液相が三重点などに残ると、三重点は液相の最終凝固箇所となるため、そこに酸化物が形成されたり、その近傍の結晶粒内ではセル状組織が形成されなかったりする。このため、三重点近傍の結晶粒内ではSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>相が磁氣的に孤立化した単磁区粒子となるようなセル状組織形態が得られず、強磁性の連続体となってしまっていて結晶粒界や三重点が逆磁区の核生成サイトのように観察される。まさに二相分離型Sm-Co(Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>)系磁石は、Fe-Cr-Co系磁石と同様、溶体化処理とその後の時効処理、連続冷却処理における組成差拡大によって理想的な複合組織を形成させて保磁力を発現させている永久磁石材料といえる。

## 6. Nd-Fe-B系 HDDR 磁石

Nd-Fe-B系磁石において単磁区粒子の形成で保磁力を発現させる方法として、液体急冷法にてアモルファスを形成させ、その後の熱処理によって微結晶化<sup>(19)</sup>させる方法がある。一方でHDDR法<sup>(20)</sup>と呼ばれ水素との反応を用いて結晶粒を単磁区粒子サイズまで微細化し、高保磁力粉末を得る方法が報告されている。Nd-Fe-B系磁石の主相Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B化合物は650~1000°Cの水素中熱処理(Hydrogenation)によりNdH<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>B, Feの三相に分解する不均化反応を生じる(Disproportionation)。この分解温度域において熱処理雰囲気の水素から真空に切り換え強制的に脱水素すると、NdH<sub>2</sub>から水素が放出(Desorption)され、それと同時に再結合反応(Recombination)を起こしてサブミクロンオーダーのNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B化合物相が形成する。また、HDDR中に原料粉末中に存在していた過剰のNd-rich相が液相となって結晶粒界に浸透し、再結合したNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B化合物相が磁氣的に孤立化して保磁力が高くなる。HDDR法は液体急冷法とは異なり、水素との反応の制御によって磁化容易軸方向を一方にそろえることが可能であるため、高性能Nd-Fe-B系ボンド磁石用粉末の作製方法として知られている。

著者らは図7<sup>(21)</sup>のようなHDDR現象が生じる水素圧と温度の関係を熱力学的に求め、これに基づいて水素圧を制御しながら(減圧水素下で)HDDR処理をすることによって異方性粉末が作製できることを見出した。この水素圧を制御した処理(d-HDDRと呼ばれている)では、水素の吸収、放出反応で生じる発熱反応や吸熱反応が抑制され、結果、HDDR過程で出現するFe, NdH<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B間の結晶学的方位関係も維持されており、著者らはこの維持が粉末内の結晶方位が揃った異方性粉末の作製メカニズムには重要であると考え

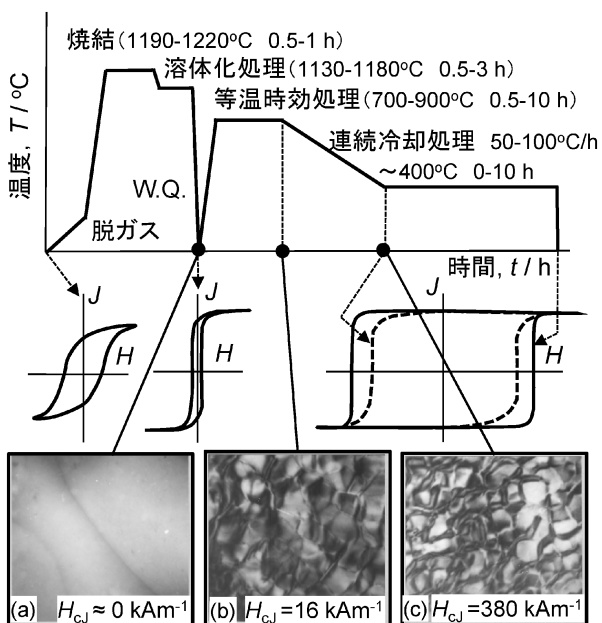


図6 二相分離型Sm-Co系磁石合金における熱処理過程による磁気特性とセル状組織変化(文献(16)を参考に作成)<sup>(16)</sup>(18)。

た<sup>(22)</sup>。また、不均化組織が Fe と NdH<sub>2</sub> 相が成すラメラ状の組織であると結晶方位関係が維持され、NdH<sub>2</sub> 粒が球状化すると結晶方位関係が失われることも見出し、両組織の制御が異方性発現の鍵であることも指摘した<sup>(22)</sup>。さらに原料粉末内のマイクロクラックならびに粒界近傍では、不均化反応後に NdH<sub>2</sub> が球状化した組織が多く存在することも明らかにした。

これらの知見に基づき、HDDR 用の Nd-Fe-B 系原料粉末の作製では、インゴットを 700°C 近傍で熱処理して Nd-rich 相を粒界に這わせ、さらに水素解砕を 500°C 近傍の高温で行って粒界破壊のみを生じさせ、マイクロクラックが少な

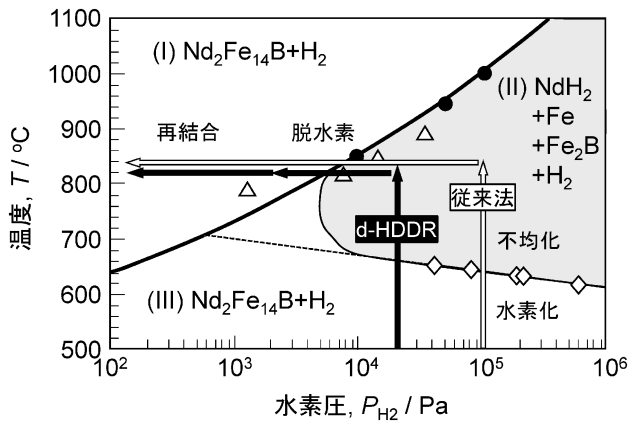


図7 Nd-Fe-B 系磁石の HDDR 処理における水素圧と温度の関係図<sup>(21)</sup>。

く Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相の単結晶からなる粉末を得るプロセスを考案した。この原料粉末を用いて d-HDDR 処理を施したところ、現在までにおいて最高の磁気特性を示す Nd-Fe-B 系 HDDR 粉末の作製に成功している<sup>(23)</sup>。これらの組織変化をまとめて図 8 に示した。現在、この磁石粉末を用いたボンド磁石は、後述の焼結磁石を用いた場合と異なり、渦電流損失によって生じるジュール熱の発生を少なくできるため、次世代電動アクスル用モータの磁石として期待されている。

## 7. Nd-Fe-B 系焼結磁石

液体急冷法や HDDR 法を用いない希土類磁石では、結晶粒径が単磁区粒子サイズよりも大きくなるため、磁壁が結晶粒内に入り磁化反転が起こりやすくなる。このような代表例として Nd-Fe-B 系焼結磁石があるが、単磁区粒子から構成されていない材料の場合には、式(4)に示したように如何に逆磁区を結晶粒内に入れないようにするかがポイントとなる。これを決定するのが結晶粒を構成する主相の①異方性磁界  $H_A$ 、磁石を利用する際の②着磁磁界  $H_{ex}$ 、③結晶粒サイズ  $D$ 、そして粒界相の④存在形態とその⑤磁性である。①  $H_A$  が大きい磁石では、利用する前に施す主相結晶粒から磁壁を掃いて単磁区化させるための②着磁磁界  $H_{ex}$  が大きくする必要があるので、 $H_{ex}$  に十分な大きさが無い逆磁区が残存してしまう。Nd-Fe-B 系磁石では主相の Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相の異方性磁界  $H_A$  が 6.1 MAm<sup>-1</sup><sup>(4)</sup> と現在利用されている着磁器で達成できる磁界なので利用できるが、Sm-Fe-N (Sm<sub>2</sub>

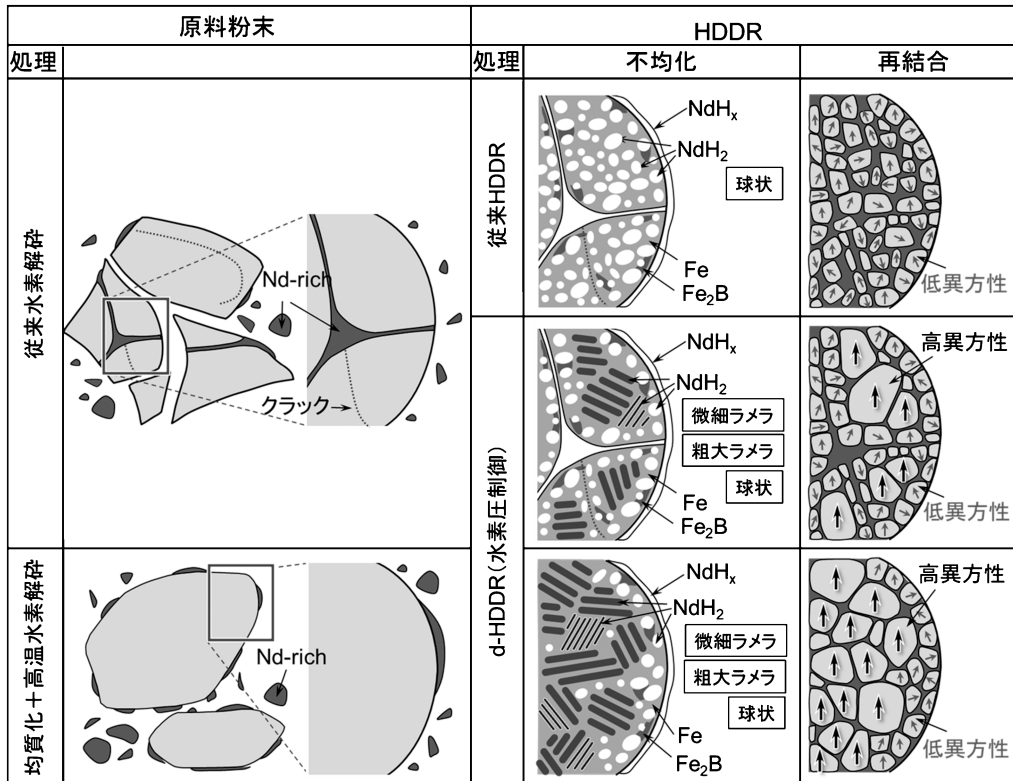


図8 Nd-Fe-B 系磁石の HDDR 処理における組織変化の模式図<sup>(23)</sup>。

Fe<sub>17</sub>N)系磁石やSmCo<sub>5</sub>磁石のH<sub>A</sub>はNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相より一桁大きいことから、これらの磁石を利用する場合には、H<sub>ex</sub>の大きさは検討すべきものとなっている。

一方、③結晶粒サイズDが小さくなれば単磁区になっている確率が増えるため、逆磁区が存在確率が減り高保磁力につながる。これが、著者らが経産省、NEDOの希少金属代替材料開発プロジェクトにおいてNd-Fe-B系磁石の開発者である佐川博士<sup>(3)</sup>と取り組んだHeジェットミルなどで粉末粒径を細かくし、焼結磁石における結晶粒を微細化した研究の指導原理である。結果、1μm程度の粉末粒径にすればDyフリーでも当時の磁石レベルで高保磁力を得て省Dyが可能となる技術につながった<sup>(24)(25)</sup>。ただ、焼結磁石においてはこの粉末粒度が均一でないで磁壁の入り方が粉末粒径によって異なってしまうため、保磁力の値に分散ができてしまうという問題があった。著者ら<sup>(26)(27)</sup>は、先述したHDDR法と本粉砕法を組み合わせることにより、図9のようにNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の単磁区粒径サイズで粒度分布のよい粉末を作製することに成功している。しかし、逆に粒界相であるNd-rich相の量や分布形態、すなわち粒界相の④存在形態を制御するまでには至れず、高保磁力は得られてはいない。

この結晶粒微細化を進めて改善したものにNd-Fe-B系熱間加工磁石がある<sup>(28)</sup>。これは液体急冷法で作製した急冷薄帯を熱処理した後にホットプレス、熱間押し出しなどの熱間加工によって、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の磁化容易軸方向であるc軸方向を一方向に揃えた異方性磁石であり、Hiokiら<sup>(29)(30)</sup>によって重希土類フリーのNd-Fe-B系熱間加工磁石がハイブリッド自動車の駆動モータに利用されたことが報告されている。また、La, Ceの利用によって低コスト化が図られた報告も最近ではなされている<sup>(31)</sup>。なお、この異方性のメカニズムは熱間加工中に粒界相のNd-richが液相になり、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B結晶粒が回転、さらにはNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の結晶粒成長がc軸よりもa軸方向の方が速いため優先的な結晶粒成長が生

じるためと考えられている。

一方、このように結晶粒を微細化されても、最終的には結晶粒の周りに粒界相がどのように存在しているか、その④存在形態によって保磁力の発生状況が変わる。②の着磁プロセスにおいて単磁区としても、この単磁区粒子が磁的に孤立した状態でないと高保磁力は得られない。すなわち、上述したFe-Cr-Co系磁石と同じようにマトリックスが非強磁性で、強磁性の磁石相を取り囲むような組織形態を形成させる必要がある。Nd-Fe-B系磁石において、この役割を果たすのがNd-rich相である。したがって、Nd-rich相を如何に均一にかつNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相との結晶粒界にいきわたらせるかがポイントとなる。これが図9において説明した我々が作製した単磁区粒子サイズの粉末を利用した焼結磁石において高保磁力が得られなかった理由の一つと言える。

また、Nd-rich相は酸化しやすく三重点で酸化物などの欠陥を形成したり、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相との界面にFeなどのソフト磁性相を出現させやすくしたりするため、その酸化は防がねばならない。最近の研究で、粒界相のNd-rich相には酸素含有量によって異なるdhcp-Nd, fccのNd-O, hcpのNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などがあること、Gaなどの添加によって粒界相が変化することなどがわかってきている<sup>(32)</sup>。さらに本系焼結磁石におけるDy削減方法として知られる粒界拡散法<sup>(33)</sup>を応用してNdで行う浸透拡散法<sup>(34)(35)</sup>によってNd-rich粒界相の幅が広くなり、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B主相の磁気的な孤立化が進んで、さらに高保磁力になることが報告されている。しかし、Nd-rich相は主相のNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相よりも飽和磁気分極の値が低いことから、多く出現させると磁石全体の飽和磁気分極が下がり、結果的には(BH)<sub>max</sub>も低下してしまうので、その体積分率、すなわち磁石組成の検討は必要となる。

最近、この粒界相について、その⑤磁性が保磁力に影響を及ぼすことがNIMSを中心とした元素戦略磁性材料拠点(ESICMM)の研究で明らかにされている<sup>(36)</sup>。そのひとつに放射光を利用して粒界相であるNd-rich相がFeを多く含むため強磁性であり、その組成におけるFe量を下げることが保磁力増加の指針であることを示したことが挙げられる。さらに浸透拡散法などで、その磁性を非強磁性に近づけることによって、初磁化曲線や磁化反転挙動が磁壁のピンニングタイプ型から核生成型に変化すること、さらにそれをマルチスケール組織観察、保磁力の角度依存性、計算機シミュレーション、保磁力の温度係数、などの解析技術から明確にした報告もある。これらの結果は長年、永久磁石材料で難しいとされていた保磁力機構に対し、統一見解を明解に示した重要な研究と考えられる。すなわち、いずれの永久磁石でも単磁区粒子が磁的に孤立している複合組織形態を作り上げ、それを如何に保持するか、ここに高保磁力化の指針があることを明確にしたものであると言える。

## 8. ま と め

本稿では、永久磁石の磁気特性を向上させるための複合組

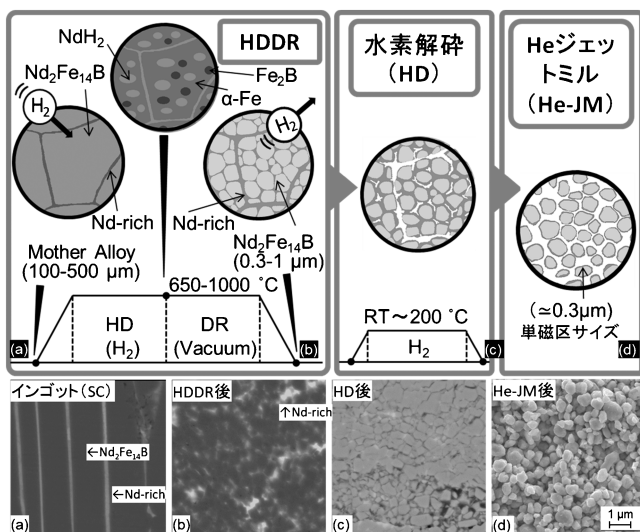


図9 Nd-Fe-B系磁石における単磁区粒子サイズの粉末作製法<sup>(26)(27)</sup>。

