

希土類ボンド磁石材料研究開発の最近の進展

Recent Progress in Research and Development Related to Bonded Rare-Earth Permanent Magnets

広沢 哲・冨澤浩之 住友特殊金属(株)開発本部研究開発部

S. Hirosawa and H. Tomizawa, Sumitomo Special Metals Co., Ltd.

Recent progress in research and development related to resin-bonded rare earth permanent magnet materials is reported. An emphasis is placed upon development of magnetically coercive powders for bonded magnet applications. Isotropic materials with a high degree of remanence enhancement, nanocomposite permanent magnet materials, and anisotropic HDDR powders based on $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ are discussed in detail. The development of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based powders with improved thermal stability, hybrid bonded magnets with synergistically improved magnetic properties, and recent developments in binder system and molding techniques are also briefly discussed.

Key words: rare-earth permanent magnets, bonded magnets, HDDR, exchange coupling, remanence enhancement, nano-composite, anisotropy

1. はじめに

樹脂などによりハード磁性粉末を結合した複合磁性材料であるボンド磁石は生産額において永久磁石材料全体の28%に達する大きな市場を持っている。永久磁石の粉を結合材で固めて使用するというアイディアは紀元前にまで遡るといわれているが、近年の著しい市場の伸びは1970年代に初めて登場した希土類ボンド磁石において最も顕著である。

希土類ボンド磁石の起源と発展の様子はSm-Co系ボンド磁石の発明者である下田によって本誌上で述べられている¹⁾。また、最近の第97回研究会(「ハード磁性材料の新しい応用展開」)で浜野がボンド磁石材料全般に焦点を当ててその特徴と応用分野を解説している²⁾。それらによれば、希土類ボンド磁石材料が過去数年間継続して年率30%近くの高い成長を遂げてきたのは、およそ下記の理由によって

- (1) 形状自由度が高く、肉薄品、長尺品の成形に適している。
- (2) 2次加工なしで高寸法精度が得られる。
- (3) 靱性が高く割れ欠けが生じにくい。
- (4) 量産性が高い。

これらは磁気部品の生産コストにかかわる特徴であり、磁気特性とは直接関係がない。磁気特性の面では、超急冷

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系等方性磁石が開発されたことにより、比較的低コストで高特性の磁石が得られるようになったことが高成長の大きな要因である。

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に代表される希土類ボンド磁石材料が最も用いられている応用分野は高級小型精密モーターである。1994年に1000トンの $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 等方性磁石粉末を用いて3億5千万台の小型モーターが生産された³⁾。また、日系モーターメーカーの使用磁石材料を種類別に見ると、1994年に磁石使用総量29660トンの内、フェライト系が28760トンに対し希土類系は860トンで、後者の63%がボンド磁石であった⁴⁾。

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 等方性ボンド磁石が小型モーターに受け入れられた理由を上記文献などを参考にして著者なりにまとめると次のようになる。まず第1に、 80 kJ/m^3 の高エネルギー積を有することが電子機器用モーターの小型化を可能にした。超急冷 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系合金の結晶粒径が30nmと小さく、その結果レマネンスエンハンスメントと呼ばれる磁化の増大効果が現れていることが、等方性の材料でありながら飽和磁化の70%程度に達する大きな残留磁化を有する要因となっている。2番目には、モーターに多用されるリング形状の高精度成形が可能な結果、ギャップの縮小とギャップ磁束密度の向上につながり、モーター特性の高性能化に寄与した。3番目に、着磁磁界の関数として残留磁束密度(B_r)と固有保磁力(H_{cj})とが同時に大きくなるため、未飽和着磁でもバランスのとれた磁気特性が得られることが挙げられる。そして、4番目に等方性磁性材料であることの利点が積極的に活かされている。すなわち、(1)磁界配向が不要なので成形能率を高くでき、(2)金型・成形機が安価にでき、(3)磁路長を長くできる極異方性と呼ばれる着磁が容易にできるため、わざわざ異方性磁粉を使ってラジアル配向した場合と比べてそれほど遜色のないモーター特性が得られることなどである。

以上のように、現在の希土類ボンド磁石の発展は等方性の超急冷 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石材料が牽引してきたと言える。すでに工業的スタンダードとして地位を確立した材料に対して新しい材料を出すとなれば、要求される項目はどれをとってもチャレンジングなものばかりである。こうした状況の中で、いくつかの新材料がボンド磁石の用途に向けて

提案され、実用化の努力が精力的になされている。本稿では、それらの新ハード磁性粉末材料に焦点を当てて、それらの開発の進展を報告し今後の展望を述べる。

2. 磁性粉末の開発状況

ボンド磁石の3大技術要素は言うまでもなく(1)磁性粉末、(2)バインダシステム、(3)成形方法である。これらはそれぞれ等しく重要である。Fig. 1に現在製造されている種々のボンド磁石における上記要素の連携を示す。

ボンド磁石に使用可能な磁性粉末はそれ自体が磁氣的に

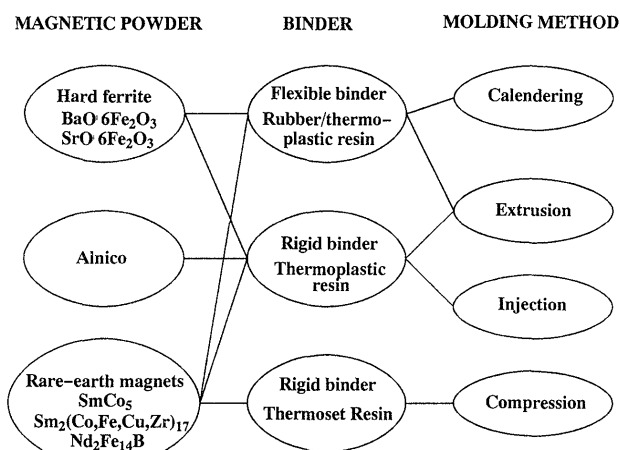


Fig. 1 Relations among constituent technologies relevant to the fabrication of bonded permanent magnets.

硬いことが必要である。これを粉末粒子内の金属組織によって単結晶単磁区粒子型と微結晶集合体型に分けることができる。

金属間化合物の微粉砕で実現できる粒度の範囲(数 μm)で単磁区粒子となるには結晶磁気異方性エネルギーが静磁気エネルギーよりもかなり大きいことが必要であり、希土類磁石に限って言えばその条件を満たすのは SmCo_5 と最近実用化への努力が進められている $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ とに限られている。単結晶単磁区粒子は当然磁界で配向することが可能なので、これを用いて高エネルギー積のボンド磁石の作製が期待される。

一方、微結晶集合体型では結晶の方位がランダムな場合と揃っている場合とがあり、前者は等方性、後者は異方性の磁性粉末である。現在工業的に最も多量に用いられているのは前者に属する $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 等方性磁性粉末である。後者には $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ 系および現在実用化が進められつつある $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系異方性磁粉(HDDR磁粉)が含まれる。そこで、以下に等方性と異方性のそれぞれについて、磁性粉末開発の最近の状況を紹介することとする。

2.1 等方性高エネルギー積磁性粉末

前節で述べたように、等方性の磁性粉末である超急冷 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系粉末(以下、慣習に従ってMQPと称する)が広く受け入れられたのは等方性であるがゆえの利点が認識されたからである。したがって、等方性という特徴を失わずに磁気特性を向上できれば最もインパクトが大きいと考えられる。等方性ハード磁性粉末の磁気特性を向上させる

Table 1 Composition and magnetic properties of exchange-coupled multi-phase permanent magnet flakes and powders (Full density is assumed. No demagnetization corrections were performed except for^{c)}.)

Composition	Magnetic phases (Soft/Hard)	Volume % soft phase	Preparation method ^{a)}	J_s (T)	B_r (T)	H_{cj} (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)	Ref.
$\text{Nd}_4\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	$\text{Fe}_3\text{B}-\text{Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	85%	RS+A	1.6	1.20	191	93.1	37
$\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{73}\text{Co}_3\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$	$\text{Fe}_3\text{B}-\text{Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$		RS+A	1.42	1.21	340	128	29
$\text{Nd}_{3.5}\text{Dy}_1\text{Fe}_{73}\text{Co}_3\text{GaB}_{18.5}$	$\text{Fe}_3\text{B}-\text{Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$		RS+A	1.37	1.18	390	136	29
$\text{Nd}_{5.5}\text{Fe}_{66}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{B}_{18.5}$	$\text{Fe}_2\text{B}-\text{Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$		RS+A	1.06	0.86	610	96.6	29
$\text{Nd}_{3.5}\text{Fe}_{91}\text{Nb}_2\text{B}_{3.5}$	$\text{Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$		RS+A	1.84	1.45	215	115	38
$\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$	$\text{Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	25%	RS+A		1.09	326	93.1	39
$\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$	$\text{Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$		RS+A		1.10	485	158	40
$\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$	$\text{Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$		RS+A		1.12	458	157	40
$\text{Nd}_{7.5}\text{Fe}_{87}\text{B}_{5.5}$	$\text{Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$		RS+A		1.01	340	99.5	16
$\text{Nd}_7\text{Fe}_{89}\text{B}_4$	$\text{Amo}^{\text{b)}}-\text{Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$		RS+A		1.28	252	146	41
$\text{Sm}_7\text{Fe}_{93}\text{N}_x$	$\text{Fe}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$		MA+A		1.127	310	205 ^{c)}	42
$\text{Sm}_8\text{Zr}_3\text{Fe}_{85}\text{Co}_4\text{N}_x$	$\text{Fe}/\text{SmFe}_7\text{N}_x$		RS+A		0.94	764	118	43
$\text{Nd}_{9.7}\text{Fe}_{84}\text{Mo}_{6.3}$	$\text{Fe}/\text{Nd}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}\text{N}_x$		MA+A	1.12	0.80	207	48	44
$\text{Nd}_{7.2}\text{Fe}_{85}\text{Mo}_{7.8}\text{N}_x$	$\text{Fe}_{85}\text{Mo}_{7.8}\text{N}_x$	40%	MA+A	1.37	0.85	281		45
$\text{Sm}_{11.67}\text{Co}_{58.33}\text{Fe}_{30}$	Fe/SmCo_5		MA+A		0.97	600	101.1	46
SmCo_{10}	$\text{Co}/\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	12%	MA+A		0.94	318	81.2	47

^{a)} RS stands for rapid solidification, MA for mechanical alloying, and A for annealing.

^{b)} "Amo" stands for "amorphous phase."

^{c)} This value involves uncertainty resulting from a demagnetization field correction (demagnetization coefficient not reported).

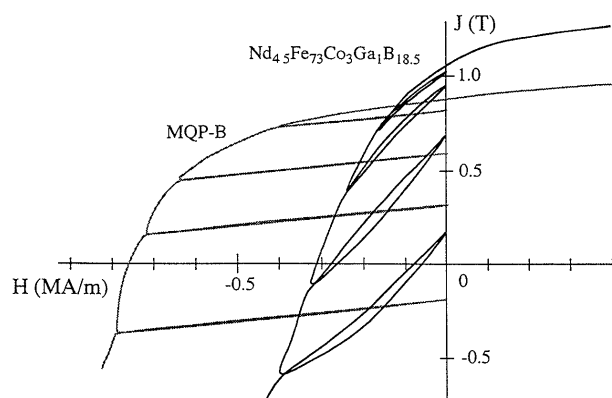


Fig. 2 Comparison of the recoil curves of a nano-composite $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{73}\text{Co}_3\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$ magnet (black line) and a conventional $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnet made of commercial MQP-B powder (grey line).

二つのキーテクノロジーはレマネンスエンハンスメントとナノコンポジット化である。

2.1.1 レマネンスエンハンスメント レマネンスエンハンスメントは一軸異方性を有する方位がランダムな結晶粒子の集合体において、粒子間の磁氣的結晶の結果、飽和着磁後の残留磁化の値が磁氣的結合がない場合の理論値 $0.5J_s$ を超える現象を指す (J_s は飽和磁化)。その本質は粒子間の磁氣的結合エネルギーを下げるために各粒子の磁化が少しずつ角度を調整する結果、その方位分布が系全体でランダムとならず着磁方向にある程度集束した分布を取ることにある。粒子間の磁氣的結合を与えるのは結晶粒界を介した交換相互作用と結晶粒子の磁化同士の双極子相互作用であるが、前者の寄与が支配的である。福永らは後者を見捨て、交換エネルギーと異方性エネルギーとの比 η ($=J_e S/KV$; J_e は界面での交換積分, S は粒子の表面積, K は異方性定数, V は粒子の体積) を用いてこの現象を取り扱った⁵⁾。

結晶粒径を小さくすれば η の値は大きくなるが、 η が大きくなりすぎると異方性エネルギーの損失が大きくなりすぎる結果、系の保磁力が小さくなってしまふ。したがって、結晶粒径ないし η の値にはある最適値が存在する。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の場合には最適な結晶粒径は 10~20 nm である。これに対し、MQP の結晶粒径はこれよりも大きく 30 nm 程度である⁶⁾。超急冷法により製造される MQP の組成系 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に近い) に Si, V, Cu, Ga, Zr など少量添加することにより結晶粒を微細化できることが知られている^{7)~11)}。MQP の通常の $(BH)_{\max}$ は 130 kJ/m^3 前後であるが、結晶粒径の微細化によってこの値は 160 kJ/m^3 以上に達する¹²⁾。

2.1.2 ナノコンポジット化 等方性磁性粉末の高性能化のもう一つのアプローチは体積磁化の大きな $\alpha\text{-Fe}$ などとハード磁性相とをナノメートルスケールでコンポジット化し、両者の間に強い交換結合を働かせてソフト磁性相で

ある $\alpha\text{-Fe}$ の磁化反転を止める方法¹³⁾である。このアプローチは次世代巨大磁気エネルギー積ハード磁性材料の創生アプローチとして脚光を浴びているが、その実現のためにはハード磁性相の方位を揃える必要があり¹⁴⁾、実際には極めて困難な多くの課題がある。そこで、ここでは等方性磁性粉末の高性能化の観点から述べる。

ナノコンポジット磁石を得る方法として用いられているのは主として超急冷 (RS) とメカニカルアロイング (MA) の二つであり、必然的に得られた材料は等方性である。Table 1 にこれらの方法で作製されたいくつかのナノコンポジット磁石材料の構成相、作製方法、および磁気特性を示す。 $(BH)_{\max}$ において MQP を超えるものも現れているが、保磁力 (H_{cj}) の値が MQP では 720 kA/m 以上あるのに対して、ナノコンポジット磁石では低いものが多い。ただし、 $\text{Fe}_2\text{B-Fe/Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系と $\text{Fe/SmFe}_7\text{N}_x$ 系でこれに匹敵する保磁力を有するものが得られている。一般的な用途では B_r とのバランス上、この程度の保磁力が必要であるが、2.2 節に述べるように形状から来る制約から飽和着磁が困難な用途では低 H_{cj} の材料の活用法が有りうる。

ナノコンポジット磁石材料ではソフト磁性相の磁化回転がハード磁性相との交換結合により強く束縛されていることが高 $(BH)_{\max}$ 実現のための必須条件である。その場合、 H_{cj} で系全体の磁化が集団的にほぼ同時に反転することになる。一方、ハード磁性相の磁化が不可逆的に反転しない範囲でソフト磁性相の磁化を結晶粒界で交換力により固着したまま結晶粒内では可逆的に回転させることも可能である。そのような系は Kneller と Hawig によりエクステンジスプリングマグネット (Exchange-Spring-Magnet) と呼ばれ、このことばがナノコンポジット磁石の代名詞のように使われている。Fig. 2 は $\text{Fe}_3\text{B/Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系ナノコンポジット磁石である $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{73}\text{Co}_3\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$ 粉末のリコイル曲線と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ほぼ単相である MQI 社の MQP-B と呼ばれる等方性磁性粉末のリコイル曲線とを比較したものである。前者ではハード磁性相の体積比率は 20% 前後と考えられ、大半が Fe_3B からなっている。このような大きなエクステンジスプリング特性を示す磁石材料はこれまでに存在しなかった。その用途が展開されることが期待される。

2.2 易着磁性磁性粉末

永久磁石式ステッピングモーターのローターや磁気式ロータリーエンコーダでは極間距離が 1 mm 前後の微細着磁が必要な場合がある。その場合、着磁は 1 ターン/極のパルスコイルで行われるため電流値に制限が出てきて、低い磁界で高い着磁率が得られるハード磁性材料が要求されてきている¹⁵⁾。

高飽和着磁が低磁界でできる材料として $\alpha\text{-Fe/Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ナノコンポジット磁石である $\text{Nd}_6\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ や $\text{Fe}_3\text{B/Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系のナノコンポジットが提案されている^{16), 17)}。Fig. 3 は着

磁磁界としては極端に小さい 400 kA/m の低磁界で着磁した場合の磁気特性を B_r-H_{cj} 面上にプロットしたものである。通常は 800 kA/m 以上の磁界で着磁され、飽和着磁の場合の 60% 以上の性能を発揮するが、このように極端に小さな着磁磁界では従来の希土類磁石はほとんど着磁できない。ナノコンポジット化により低保磁力化した希土類ボンド磁石は低着磁磁界で高い磁気特性を得るのに適している。

低保磁力化の必然的な短所は動作温度が上昇した場合に生じる不可逆熱減磁が大きくなることである。2.5 節で述べるように、交換結合型の等方性磁石では結晶粒径を微細化することにより H_{cj} の温度係数を改善できる。最近, Nb

の添加により $Nd_8Fe_{86}B_6$ の保磁力とその温度係数を調整し、着磁特性を大きく犠牲にしないで不可逆熱減磁を小さく押さえた材料が報告された¹⁸⁾。これも Nb による金属組織の微細化の結果と考えられる。

2.3 $Nd_2Fe_{14}B$ 系異方性磁性粉末とボンド磁石

等方性磁石はボンド磁石として数々の利点を有しているが、磁気特性の点では材料が本来持っているポテンシャルを生かしきっていない。電子機器の小型高性能化がさらに押し進められている中で、異方性焼結磁石では成形コストが高む小型・高寸法精度の磁石材料として、ボンド磁石の利便性を失わないで磁気特性を高めた異方性ボンド磁石が期待されている。異方性ボンド磁石として現在まで工業的に製造されてきたのは $SmCo_5$ 系と $Sm_2(Co, Fe, Cu, Zr)_{17}$ 系であり、前者は主として射出成形、後者は主として圧縮成形により生産されている。それらの磁気特性は $SmCo_5$ 系が 68~76 kJ/m³, $Sm_2(Co, Fe, Cu, Zr)_{17}$ 系が 104~136 kJ/m³ である。

Table 2 は希土類ボンド磁石に使用可能なハード磁性物質の磁気特性と $(BH)_{max}$ の理論的限界値 (すなわち $J_s^2/4\mu_0$, 等方性ナノコンポジット磁石についてはマイクロマグネティクス計算結果) とボンド磁石で実現している $(BH)_{max}$ の値を示したものである。Table 2 中の $(Sm, Zr)(Fe, Co)_{10}N_x$ は大きな自発磁気分極 1.7 T を有するが、超急冷プロセスによって得られた準安定構造でのみ存在する $TbCu_7$ 構造の物質で、等方性の材料としてしか実現できていない¹⁹⁾。異方性の材料としては、 $Nd_2Fe_{14}B$ 系異方性ボンド磁石が、化合物の物性から言えば上記 $Sm-Co$ 系を超える磁気特性が期待され、原料コスト面でも有利である。しかし、 $Nd_2Fe_{14}B$ の異方性磁界は約 5.6 MA/m で、単結晶単磁区粒子型の磁性粉末を得るには小さすぎる。したがって、結晶方位が配向した微結晶集合体とすることが必要である。その方法として、武下らにより見いだされた HDDR プロ

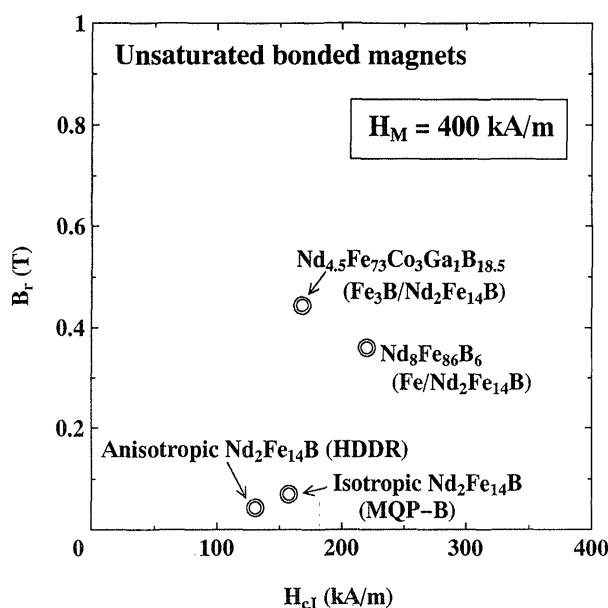


Fig. 3 Diagram showing the magnetic properties of unsaturated permanent magnet materials magnetized with a small magnetizing field of 400 kA/m.

Table 2 Magnetic properties and theoretical $(BH)_{max}$ values of rare-earth permanent magnet materials, and real $(BH)_{max}$ values achieved in resin-bonded magnets

In the fourth and fifth columns, (A) stands for “anisotropic magnet” and (I) for “isotropic magnet.” The first group from the top is a single crystal-single domain type, the second a polycrystalline aggregate type, and the third an exchange-coupled composite type.

Compound	T_c (K)	J_s (T)	H_A (MA/m)	$(BH)_{max}^*$	(kJ/m ³)
				Theoretical	Real
$SmCo_5$	988	1.14	22	259	96 (A) ⁴⁸⁾
$Sm_2Fe_{17}N_3$	747	1.57	20	493	176 (A) ⁴⁹⁾
$Nd_2Fe_{14}B$	588	1.60	5.6	509	175 (A) ²¹⁾
$(Sm, Zr)(Fe, Co)_{10}N_x$ ¹⁹⁾	—	1.70	6.2	575	
$Fe_{65}Co_{35}/Sm_2Fe_{17}N_3$	—	2.35	—	1090 ¹⁴⁾	
$SmCo_5/Sm_2Co_{17}$	—	1.48	—	436	164 (A) ⁵⁰⁾
$Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$	—	1.6	—	300 (I) ⁵³⁾	66.1 (I) ¹³⁾
$\alpha-Fe/Nd_2Fe_{14}B$	—	1.85	—	400 (I) ⁵³⁾	93.4 (I) ⁵¹⁾
$\alpha-Fe/SmFe_7N_x$	—	—	—	—	80 (I) ⁵²⁾

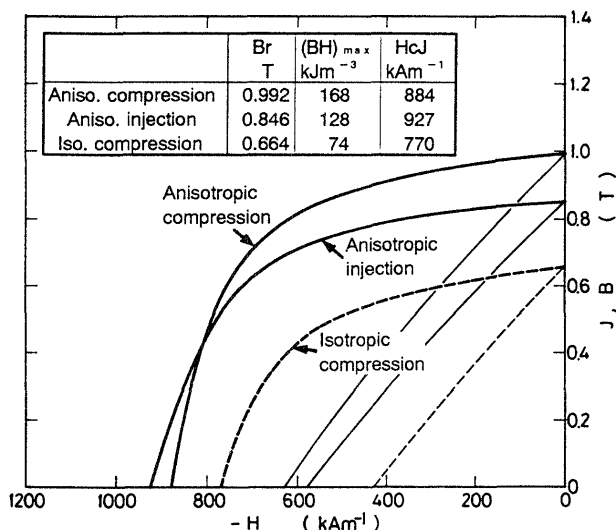


Fig. 4 Demagnetization curves of anisotropic and isotropic resin-bonded permanent magnets based on $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

セス²⁰⁾の工業化がいくつかのメーカーにより精力的に進められている。

2.3.1 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ga}, \text{Zr})_{14}\text{B}$ 系 HDDR 異方性磁粉

HDDR (Hydrogenation-Disproportionation-Desorption Recombination) プロセスは希土類-鉄系金属間化合物を $700\sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲で水素化により不均化させ、サブミクロン組織とした後に水素ガス圧力を下げて脱水素し、元の化合物に再結合させて金属組織を制御する手法である。このプロセスでは元の化合物をいったんほぼ完全に分解させるため、再結合組織は一般には結晶方位がランダムな等方性組織となるが、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系化合物では Co, Ga, Zr などの添加元素により、再結合後も元の結晶方位を保って高度に配向した微結晶集合組織が得られる。

$\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ga}, \text{Zr})_{14}\text{B}$ 系 HDDR 異方性磁粉で 340 kJ/m^3 の $(\text{BH})_{\text{max}}$ 、圧縮成形ボンド磁石で 175 kJ/m^3 の磁気特性が得られている²¹⁾。これらは等方性 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁粉およびボンド磁石の約 2 倍の特性である。量産レベルでは $120\sim 136 \text{ kJ/m}^3$ の $(\text{BH})_{\text{max}}$ が圧縮成形ボンド磁石で得られる。また、HDDR 磁粉は射出成形も可能であり、 130 kJ/m^3 程度の $(\text{BH})_{\text{max}}$ を得ることが可能である。射出成形では磁粉の比較的高い配向度が実現され、磁粉の体積比率の割には高特性が得られる。Fig. 4 に圧縮成形および射出成形で得られた異方性ボンド磁石の減磁曲線を示す。

異方性 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の弱点は保磁力の温度依存性が大きい。ため、小型スピンドルモーター用のラジアルリング磁石などにおいて飽和着磁が可能なレベル ($700\sim 800 \text{ kA/m}$) に H_{cJ} を設定すると不可逆熱減磁が大きくなってしまふことである。したがって、保磁力のレベルを用途に合わせて選択できることが重要になる。この点に関しては、 H_{cJ} を 800 kA/m 程度に低く設定した低保磁力磁粉²¹⁾、Dy の添加により 1.2 MA/m 以上の高 H_{cJ} を有する耐熱型磁粉²²⁾な

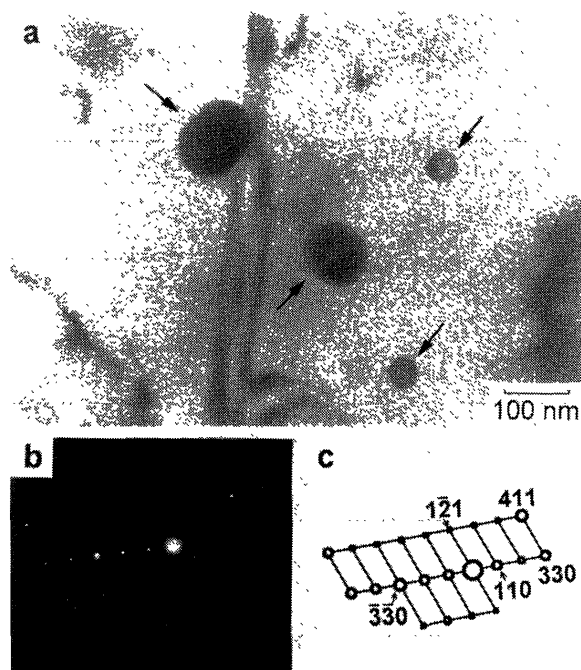
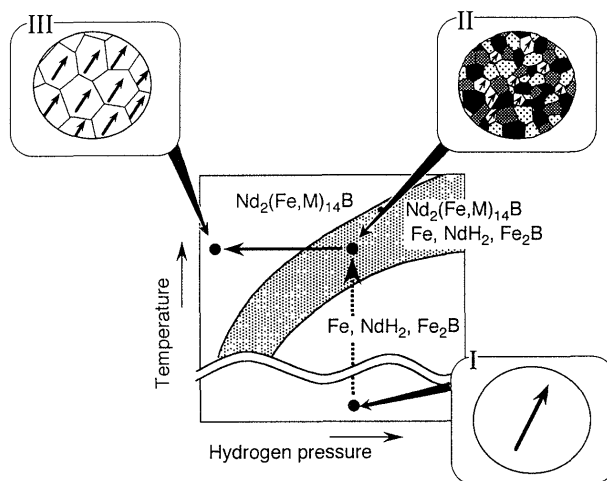


Fig. 5 (a) Schematic phase diagram for the anisotropy formation mechanism in the HDDR process of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based alloys. The diagram is presented on the hydrogen pressure vs. temperature plane. The shaded area represents the phase field in which $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{M})_{14}\text{B}$ (where M stands for anisotropy inducing elements), $\alpha\text{-Fe}$, NdH_2 , and Fe_2B coexist in thermodynamic equilibrium. The microstructural changes during the process are shown schematically as I, the initial stage with large $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{M})_{14}\text{B}$ grain size, II, a disproportionated stage in which remnant $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{M})_{14}\text{B}$ fine crystallites retain their original crystallographic orientation, and III, a textured, recombined stage. Arrows indicate the c -axis directions of the $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{M})_{14}\text{B}$ phase. (b) Transmission electron micrograph of a specimen quenched during Stage II. The four particles indicated by arrows are the remnant $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{M})_{14}\text{B}$, and the matrix is Fe_2B . The selected area diffraction pattern of these particles indicates that they have a common orientation.²³⁾

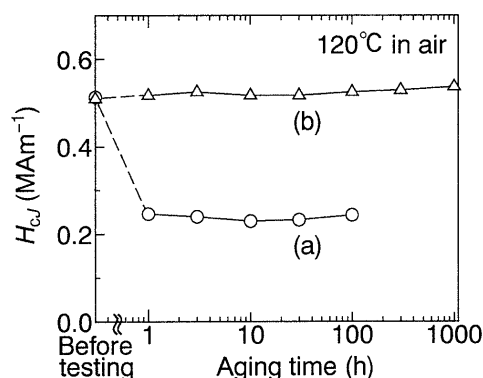


Fig. 6 Aging characteristics of the intrinsic coercivity of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ fine powder at 120°C in air: (a) without coating and (b) with Zn coating deposited by the vacuum evaporation technique followed by heat treatment at 380°C for 10 h.²⁶⁾

どが開発され、選択肢が広がった。

2.3.2 HDDR プロセスにおける異方化機構 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系化合物において HDDR プロセスでどのようにして結晶方位が不均化・再結合の過程を通して保存されるのかは、このプロセスの工業化に当たっては是非とも解いておかねばならない問題である。この点に関して、高分解能 TEM を用いてプロセスの途中の金属組織を調べる努力がなされ、異方化メカニズム解明に向かって大きく前進しつつある。特に最近、富田らは不均化組織の中に直径 100 nm 以下の微細な $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 微結晶が数多く存在し、しかもそれらは元の結晶方位を保存していることを明らかにした²³⁾。この事実は Co や Ga など異方化を誘導する添加元素が濃縮し不均化反応に対して安定化された $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{M})_{14}\text{B}$ 未分解残存相 (M=Co, Ga など) が方位記憶の核となるという見解を強く支持するものである。

Fig. 5 は HDDR プロセスにおける異方性微結晶集合粒子の生成過程を上記見解に基づいてモデル的に図解したものである。出発原料は粒径 100 μm 程度の $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{M})_{14}\text{B}$ 結晶である (Stage I)。これを 700~900°C, 0.1~0.2 MPa の水素ガス中におくと不均化するが、異方性誘導元素 M の存在により形成される相領域 (図中央に示した水素ガス圧力-温度平面上の状態図上で影をつけた領域) では熱平衡的に $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{M})_{14}\text{B}$ が不均化生成物 (α -(Fe, M), (Fe, M)₂B, NdH_2) と共存するサブミクロンの微細な金属組織が形成される (Stage II)。Fig. 5 の写真はこの状態の TEM 写真であり、粗大な Fe_2B 粒子の内部に方位が揃った $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 微粒子 (矢印) が存在する様子を示す。 α -Fe 粒子中にも同様な残存微粒子が観察される。この組織が形成された後、系から水素を取り除くと、残存核から $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{M})_{14}\text{B}$ が成長し、方位が揃った再結合微結晶集合体となる (Stage III)。

HDDR プロセスは材料の組織制御方法としてまだ新しい手法であり、異方化メカニズムの全貌解明には残存核が

微細かつ均一に分散される機構や、再結合過程の様子などを今後明らかにしていく必要がある。とはいえ、我々はこれまでに明らかになったことから、このプロセスを工業的規模で操業するための原理的な理解が得られたと考えている。

2.4 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系異方性磁性粉末

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は単結晶単磁区粒子となりうる十分に大きな結晶磁気異方性を備えた物質である。磁気特性の面では $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系の異方性磁性粉末と肩を並べる高特性のものが得られている²⁴⁾。この材料は同じく単結晶単磁区型の磁性粉末である SmCo_5 と同様な応用が可能であろう。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系化合物の単結晶単磁区粒子の磁気特性は当初と比較すると大きく向上している。それが可能となったのは界面活性剤の使用により粒度分布がシャープな微粉末ができるようになったことによる。

一方、Mn などの添加元素を用いることによって微結晶集合型異方性粉末も得られることが報告されているが、その場合は示性式当たり 5 原子以上の窒素が必要となる²⁵⁾。しかしこの場合は磁化が保磁力とトレードオフの関係にあり、高い $(BH)_{\text{max}}$ は望めない。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 単結晶単磁区磁石の弱点は H_{cJ} が微粉砕後時間の経過とともに大きく減少する傾向があることである²⁵⁾。この点に対しては、粒子表面を亜鉛金属で被覆することにより H_{cJ} の経時変化を防止できることが示されている。Fig. 6 に真空蒸着法で亜鉛被覆した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 微粉末の H_{cJ} の経時変化を未被覆の粉末と比較して示す²⁶⁾。亜鉛被覆の手法として、町田らはジェチル亜鉛を紫外線で光分解させる湿式プロセスを提案している²⁷⁾。

2.5 耐熱性 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁性粉末

自動車のボンネット内部など、通常の使用環境で 180°C 程度の耐熱性が要求される用途に対しては、希土類ボンド磁石においても、樹脂の耐熱性の他に磁粉そのものの耐熱性の改善が必要である。異方性磁石の場合、焼結・ボンドを問わず保磁力の温度係数 (α_H) が -0.5%/K~-0.6%/K と、Sm-Co 系の -0.3%/K 前後の値と比較すると悪い。

一方、等方性磁性粉末では例えば $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系超急冷磁粉の場合 α_H の値は -0.4%/K と絶対値において異方性磁粉の約 2/3 である。等方性磁粉の保磁力の温度依存性がこのように小さいのは結晶粒間の交換結合の結果、結晶磁気異方性の温度変化が直接保磁力の温度変化となって現れないためであると解せられる (強く交換結合した系の磁氣的挙動は交換エネルギーと異方性エネルギーとの競合として記述される)。この点で、等方性交換結合磁石は保磁力の温度依存性をさらに改善できる可能性を秘めているといえる。その際のキーテクノロジーは結晶粒径の微細化制御である。

最近、西尾らは超急冷 $\text{Nd}_{11.5}\text{Fe}_{82.5}\text{B}_6$ 磁石の Fe を少量の Nb など で置換することにより、不可逆熱減磁率を改善する

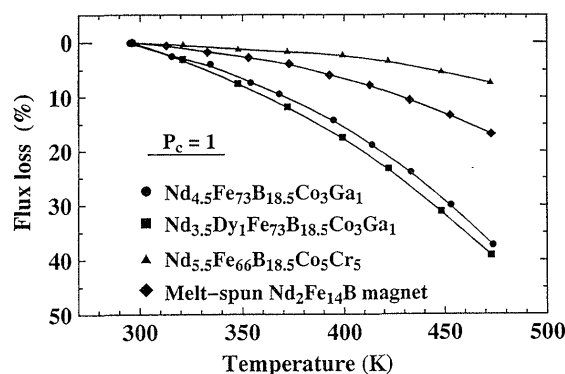


Fig. 7 Comparison of the flux losses of several resin-bonded nano-composite permanent magnets as a function of temperature. The flux loss is the difference between the magnetic flux at room temperature before and after the magnets were exposed to the test temperature for one hour.

ことに成功し、 H_{cj} が従来と同等の 88~112 kA/m でありながら 180℃ まで使用可能なボンド磁石の作製が可能になったと報告した²⁸⁾。この材料の α_H は $-0.31 \sim -0.35\%/K$ と、従来の値よりも改善されている。また、 $\text{Fe}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系ナノコンポジット磁石である $\text{Nd}_{5.5}\text{Fe}_{66}\text{Co}_5\text{Cr}_5\text{B}_{18.5}$ の α_H は $-0.32\%/K$ であり、 H_{cj} が610 kA/m程度であるにもかかわらず高い耐熱性を有する²⁹⁾。Fig. 7にこの材料を含むいくつかの等方性ナノコンポジットボンド磁石における不可逆熱減磁率の暴露温度依存性を示す。

自動車に搭載される永久磁石材料は自動車当たり 30~50 個といわれる磁石式モーター用を始めとして種々のセンサーにまで及んでおり、特に後者では希土類磁石の使用も始まっている。今後、高い耐熱性を有する希土類ボンド磁石がますますこの分野に浸透することが期待される。

3. ハイブリッドボンド磁石

ボンド磁石の特質を生かした特性向上の方法の一つとして、磁気特性の異なる異種の磁性粉末を混合して用いるハイブリッドボンド磁石がある。磁性粉末の物理的な混合によってシナジスティックな磁気特性の向上が可能なのは長距離相互作用である双極子相互作用による磁気的な結合が磁粉間に働く結果である。ハイブリッドボンド磁石のこの側面を利用した例として $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ 系粉末と $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 単結晶単磁区型粉末とをハイブリッド化して 180 kJ/m^3 の高 $(BH)_{\max}$ を実現した異方性ボンド磁石の報告がある³⁰⁾。この磁石では、粒径 $100 \mu\text{m}$ 前後のSm-Co系磁粉の隙間を直径数 μm のSm-Fe-N系粒子が埋めると同時に、磁石粒子の表面磁化の影響を小さくし、減磁曲線の角型が改善されている。

ハイブリッドボンド磁石の他の例として、ハードフェライト磁粉と希土類系のナノコンポジット磁粉とを混合したハイブリッド磁石が提案されている³¹⁾。この磁石は H_{cj} の

温度係数が正のフェライトと負の希土類系とを組み合わせることによってフェライト磁石の低温減磁の改善を図ったものである。

4. 樹脂および成形技術

ボンド磁石において磁性粉末と少なくとも等しい重要度を有するバインダーシステムおよび成形技術について十分に述べる余裕がなくなったので、2, 3のトピックスに触れるにとどめる。

希土類ボンド磁石の成形手段としては射出成形法と圧縮成形法が広く用いられているが、これに加えて押し出し成形法によるNd-Fe-Bボンド磁石が開発された³²⁾。この方法の利点は磁粉の体積比率を射出成形では67.5体積%が成形限界であったところを圧縮成形法に迫る72%にまで高め、しかも磁粉の空隙を樹脂で埋めつくすことにより、樹脂と磁粉との完全な一体化ができることである。その結果、寸法の長い棒やチューブ状のボンド磁石の成形が可能になった。ごく最近、磁粉の粒度分布を調整することにより、磁粉の体積比率を78%にまで高め、圧縮成形と同等な磁気特性が得られたとの報告がある³³⁾。

異方性ボンド磁石では磁粉を磁界中で配向しながら成形することが必要なため、バインダーシステムの重要性は等方性の場合よりも高い。最近、松井らはHDDR法で作製した異方性Nd-Fe-Bボンド磁石の圧縮成形技術について、磁粉充填率と配向度の向上のためには樹脂を加熱溶解させて粘度を下げることを有効であることを示し、溶解粘度を下げたバインダーシステムを開発して加熱成形時の磁粉の磁気特性の劣化が抑制できたと報告している³⁴⁾。

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁粉の加湿加速試験における磁気特性の劣化(永久劣化)は水素吸蔵により磁粉表面に低保磁力の腐食層が形成されるためであるとされている³⁵⁾。異方性磁粉の場合も水素の吸蔵が磁気特性劣化の誘因と考えられる³⁶⁾。特に粒度分布を調整しないHDDR磁粉を用いたNd系圧縮成形ボンド磁石では空隙の体積比率が8%前後に達するが、粒度分布の調整により空隙率を低下させると永久劣化の割合も低下する。空隙率がほぼゼロの状態は射出成形法で実現することが可能であり、経時変化の極めて小さいNd系異方性ボンド磁石の作製が可能である。

5. まとめ〜今後の展望

希土類ボンド磁石開発の現状について述べた。ボンド磁石発展の駆動力は磁気特性を犠牲にしてもアセンブリーコストを下げたいという経済原則であり、磁気特性の向上もその枠の中に入るものだけが市場に受け入れられる。既存の等方性 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ボンド磁石が優れた材料であるだけに新しい材料が入り込むのは容易でないが、より使いやすい材料、より高性能な材料が求められる用途分野がいつでも存在する。

等方性ナノコンポジット磁石は着磁容易なボンド磁石として多極着磁が必須なステッピングモーターなどの小径ロータを中心として用途開拓が進むと期待される。また、Crを添加したBリッチな Fe_2B 系ナノコンポジット磁石は優れた耐熱性と耐食性が要求される用途に適した材料といえる。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系異方性ボンド磁石はより高性能な材料として実用化が進むと予想される。また、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系ボンド磁石の耐熱性の改善も進み、今後の用途拡大が期待される。

希土類ボンド磁石の世界市場は現在はまだ年間240億円程度でそれほど大きくはないが³¹⁾、その主体がパーソナルコンピュータの磁気記録装置やFAXなどの情報機器であり、今後も発展途上経済圏の成長に伴い世界的な規模で急速な拡大が期待される。

Table 2を再度見ると、今後のハード磁性材料におけるブレークスルーの最大の可能性は磁化の高いナノコンポジット磁石や準安定相磁石の異方化にあると言える。この分野の研究は、着想からすでに5年以上が過ぎたとは言え、まだこれからの分野である。現在の材料ではボンド磁石では 200 kJ/m^3 程度が限界であろう。 400 kJ/m^3 のボンド磁石開発に向けての研究開発が希土類ボンド磁石の発展により支えられることを願っている。

参考文献

- 1) 下田達也: 日本応用磁気学会誌, **17**, 32 (1993).
- 2) 浜野正昭: 日本応用磁気学会第97回研究会資料, 97-1 (1996).
- 3) J. J. Croat, R. E. Dean, M. Liu, and J. Nakayama: 日本ボンデッドマグネット工業協会「'95年度BMシンポジウム」資料 (日本ボンデッドマグネット工業協会, 1995).
- 4) 檜垣俊郎: 日本電子材料工業会マグネットセミナー資料 (日本電子材料工業会, 1996).
- 5) H. Fukunaga and H. Inoue: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1347 (1992).
- 6) J. F. Herbst: *Rev. Mod. Phys.*, **63**, 819 (1991).
- 7) F. Matsumoto, H. Sakamoto, M. Komiya, and M. Fujikura: *J. Appl. Phys.*, **63**, 3507 (1988).
- 8) G. B. Clemente, J. E. Keem, and J. P. Brandley: *J. Appl. Phys.*, **64**, 5299 (1988).
- 9) H. Yamamoto, M. Nagakura, Y. Ozawa, and T. Katsuno: Proc. 10th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, pp. 543-550 (Society of Nontraditional Technology, Tokyo, 1989).
- 10) T. Yoneyama, H. Nakamura, K. Anan, A. Nishiuchi, and A. Fukuno: *IEEE Trans. Magn.*, **26**, 1963 (1990).
- 11) J. F. Herbst, C. D. Fuerst, R. K. Mishra, C. B. Murphy, and D. J. Van Wingerden: *J. Appl. Phys.*, **69**, 5823 (1991).
- 12) H. A. Davies, J. Liu, and G. Medoza: Proc. 9th Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys, p. 251 (World Scientific, Singapore, 1996).
- 13) E. Keneller and R. Hawig: *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 3588 (1991).
- 14) R. Skomski and J. M. D. Coey: *Phys. Rev. B*, **48**, 15812 (1993).
- 15) 山下文敏: 日本応用磁気学会第97回研究会資料, 97-3 (1996).
- 16) V. Panchanathan: *IEEE Trans. Magn.*, **31**, 3605 (1995).
- 17) H. Kanekiyo, M. Uehara, and S. Hirose: *IEEE Trans. Magn.*, **29**, 2863 (1993).
- 18) T. Nishio, S. Koyama, Y. Kasai, and V. Panchanathan: Abstracts of Papers, 41st Ann. Conf. Magn. Magn. Mat., CE-10 (Atlanta, GA, 1996).
- 19) S. Sakurada, A. Tsutai, T. Hirai, Y. Yanagida, M. Sashiki, S. Abe, and T. Kaneko: *J. Appl. Phys.*, **79**, 4611 (1996).
- 20) 武下拓夫, 中山亮治: 日本応用磁気学会誌, **17**, 25 (1993).
- 21) 森本耕一郎: 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-94-213 (1994).
- 22) T. Ikegami, H. Tomizawa, and S. Hirose: Proc. 9th Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, pp. 288-296 (World Scientific, Singapore, 1996).
- 23) T. Tomida, P. Choi, U. Maehara, M. Uehara, H. Tomizawa, and S. Hirose: *J. Alloys and Compounds*, **242**, 129 (1996).
- 24) 田島 伸, 服部 毅, 加藤義雄: 日本応用磁気学会誌, **19**, 221 (1995).
- 25) 今岡伸嘉, 入山恭彦, 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-95-54 (1995).
- 26) 横田 顕, 広沢 哲: 日本金属学会春期大会講演概要集, p. 184 (1996).
- 27) 町田憲一, 泉 宏和, 野口健児, 足立吟也: 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-96-212 (1996).
- 28) 西尾孝幸, 山宮秀樹: 日本電子材料工業会マグネットセミナー (日本電子材料工業会マグネット部会, 1996).
- 29) 広沢 哲, 金清裕和: 日本応用磁気学会第85回研究会資料, 85-2 (1994).
- 30) 北澤淳憲, 石橋利行: 日本応用磁気学会誌, **20**, 221 (1996).
- 31) J. Ormerod, Proc. 41st Conf. Magn. Magn. Mat. (Atlanta, GA, 1996).
- 32) 坂田正昭, 井熊 健, 渡辺陵司, 岩佐 樹, 宮寺弘美, K. McAloon: 日本応用磁気学会誌, **16**, 135 (1992).
- 33) 秋岡宏治: 日本電子材料工業会マグネットセミナー (日本電子材料工業会マグネット部会, 1996).
- 34) 松井秀樹, 大北雅一, 三野修嗣, 石垣尚幸: 日本応用磁気学会誌, **20**, 217 (1996).
- 35) E. Claude, S. Ram, I. Gimenez, P. Chaudouet, D. Boursier, and J. C. Joubert: *IEEE Trans. Magn.*, **29**, 2767 (1993).
- 36) 松井秀樹, 大北雅一, 浅野正宏, 石垣尚幸: 日本金属学会秋期大会概要集, p. 61 (日本金属学会, 1996).
- 37) R. Coehoorn, D. B. Mooij, J. P. W. B. Duchateau, and K. H. J. Buschow: *J. de Phys.*, **49**, C8-669 (1988).
- 38) G. C. Hadjipanayis, L. Withanawasam, and R. F. Krause: *IEEE Trans. Magn.*, **31**, 3596 (1995).
- 39) W. C. Chang and D. M. Hsing: *J. Appl. Phys.*, **79**, 843 (1996).
- 40) A. Manaf, R. A. Buckley, and H. A. Davies: *J. Magn. Magn. Mat.*, **128**, 302 (1993).
- 41) A. Inoue, A. Takeuchi, A. Makino, and T. Masumoto: *IEEE Trans. Magn.*, **31**, 3626 (1995).
- 42) J. Ding, P. G. McCormick, and R. Street: *J. Magn. Magn. Mat.*, **124**, 1 (1993).
- 43) T. Yoneyama, T. Yamamoto, and T. Hidaka: *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3197 (1995).
- 44) K. Raviprasad, S. Kakoo, K. Makita, and M. Umemoto: 粉体および粉末冶金, **42**, 1305 (1995).
- 45) M. Jurczyk: *J. Alloys and Compounds*, **235**, 232 (1996).

- 46) 真島一彦, 井藤幹夫, 梅本卓史, 勝山 茂, 永井 宏: 粉体および粉末冶金, **43**, 629 (1996).
- 47) S. K. Chen, J. L. Tsai, and T. S. Chin: *J. Appl. Phys.*, **79**, 5964 (1996).
- 48) 浜野正明: 工業材料, **27**, 86 (1976).
- 49) K. Machida, H. Izumi, A. Shioi, M. Iguchi, and G. Adachi: Proc. 14th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, Pt. 1, p. 203 (World Scientific, Singapore, 1996).
- 50) 下田達也: 日本電子材料工業会研究会「今, 希土類磁石はどこまで高性能化できるか」, p. 47 (日本電子材料工業会, 1990).
- 51) H. A. Davies: Proc. 8th Int. Symp. Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys, p. 465 (University of Birmingham, 1994).
- 52) T. Yamamoto, T. Hidaka, T. Yoneyama, H. Nishio, and A. Fukuno: Proc. 14th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, Pt. 1, p. 121 (World Scientific, Singapore, 1996).
- 53) H. Fukunaga, N. Kitajima, and Y. Kanai: *Mater. Trans. JIM*, **37**, 864 (1996).

(1996年12月25日受理)



広沢 哲 ひろさわ さとし

1981 京都大学工学博士. 1983 まで米国ピッツバーグ大学化学. 1984 までカーネギーメロン大学物質科学博士研究員. 1984 住友特殊金属(株)に入社, 現在に至る.
専門 磁性材料 (工博)



冨澤浩之 とみざわ ひろゆき

昭 63 大阪大学大学院工学研究科修士課程修了. 同年住友特殊金属(株)入社. 平 8 同社研究開発部副主任研究員, 現在に至る.
専門 金属材料