

グリーンナノ企画特集<第2回>

希少資源を有効活用する 永久磁石



日立金属株式会社 NEOMAX カンパニー 広沢 哲技師長に聞く

1. はじめに

自動車は世界のエネルギー消費の20%を占めるだけでなく、NO_xなどの有害ガスも放出する。エネルギー・環境問題に対処するため、ハイブリッドカーや電気自動車、燃料電池車が期待されるが、その動力源はモーターである。永久磁石を使うモーターは自動車電装品から、家電品、携帯電話など幅広く使われるから、永久磁石材料は現代社会の基盤材料と言えよう。優れた永久磁石には希土類元素などの希少元素が必要だから、これをふんだんに使うとエネルギー・環境問題が資源問題を引き起こす。この問題に立ち向かって、ナノコンポジット磁石粉を開発し、希土類元素の削減を進める日立金属株式会社 NEOMAX カンパニー 磁性材料研究所 広沢 哲（ひろさわ さとし）技師長（写真左）を訪ね、山崎の合戦や楠公櫻井の別れの跡に近い大阪府島本町の研究所で、開発企画室の金清裕和（かねきよ ひろかず）室長（写真右）のご出席を得てお二人から開発状況を伺った。

2. 永久磁石の用途と希土類元素

永久磁石はハイブリッドカーのモーターに使われ、展示室には NEOMAX 磁石を用いたモーターのカットモデルが展示してあった。医療用では MRI（磁気共鳴画像診断装置）に使われ、磁界の強さが画像診断性能を決める。IT 機器関連では携帯電話やハードディスクドライブ（HDD）など、家電関連ではエアコン、洗濯機、冷蔵庫などの白物家電、自動車関連ではパワーウィンドウ、ワイパーのモーターやクラシックセンサなど多くの電装品に使われる。

永久磁石材料は現代社会に欠かせない基盤材料である。

永久磁石の主要性能は磁石の強さを決める飽和磁化（B_r）と安定に磁化を保つ能力である保磁力（H_c）であり、磁化曲線における磁化と磁界の積の最大値（（BH）_{max}）が総合性能として用いられる。保磁力はモーターの高温使用に必要な磁石の耐熱性も支配する。

永久磁石の性能は1970年代に開発されたサマリウムコバルト（SmCo）磁石によって著しく向上した。1984年になると NEOMAX カンパニーの前身である住友特殊金属の佐川真人氏がネオジム磁石を発明する [1]。Nd₂Fe₁₄B の組成を基本とし、Nd の Fe に対する比率をさらに高めた組成のものもある。SmCo 磁石において（BH）_{max} の理論値が 200 kJ/m³ であるのに対し、最近のネオジム磁石では（BH）_{max} = 474 kJ/m³（B_r = 1.555 T, H_{cJ} = 653 kA/m）が報告されている [2]。

Sm, Nd はいずれも希土類元素である。ネオジム磁石では耐熱性を高めるため、さらに希土類元素の Dy を添加する。希土類元素の主産地は中国で、軽希土類は西モンゴル、重希土類はベトナムに近い雲南省で産出する。ネオジム磁石の Nd 比率は Nd₂Fe₁₄B の基本組成のとき原子数で 11.8%、重量比で 30.7% にもなる。参考のため関連する元素の地殻存在度（重量比）と原子量を表 1 に示した。地殻存在度は重量比であるから、原子数にするなら原子量の大きい希土類元素の存在比は表の値より小さくなる。

概ね、永久磁石は希土類元素の含有濃度の高いほど高性能である。従って、永久磁石を高性能化し、省エネルギー、小型化、静音化するには資源問題への対策が必要になる。希土類元素の価格は主要原産国の情勢や市況に翻弄される。Nd の価格は 2005 年以来 10 \$/kg だった

表 1 磁石材料用元素の地殻存在度（重量比）と原子量（理科年表による）

元素	Nd	Sm	Dy	Fe	Co	Ti	C	B
地殻存在度(ppm)	28	6.0	4.8	50,000	25	4,400	200	10
原子量	144.2	150.4	162.5	55.8	58.9	47.9	12.0	10.8

のが、2006 年半ば、急に 30 \$/kg となり、2007 年 4 月、再び階段状に 50 \$/kg に上がった後、現在は 40 \$/kg で落ち着いている。Dy は 2005 年はじめの 50 \$/kg から高騰を続け、2007 年末には 130 \$/kg になった。含有量の少ない希少資源採掘は多量の廃棄物や排出物のため大きな環境負荷も生じる。このように原材料市況・環境負荷の観点からも、永久磁石の高性能化・活用には希少資源の有効活用・使用量削減が必須となる。

3. 永久磁石の希土類元素削減

自動車などのモーターにはネオジム磁石が使われる。Nd, Fe, B を主原料とするが、耐熱性を高めるため Dy を添加する。耐熱要求が上がるに伴い Dy 添加も増える。一方、Dy を入れると磁気特性は下がる。従来は溶解した Fe, Nd, B に Dy を加えて成形していた。これに対し、溶解過程での Dy の量を少なくして作った成形品に Dy を蒸着し、粒界拡散で Dy を追加する方法をとった。Dy は Nd-Fe-B の中に入らず、粒界表面に留まるため、磁力の低下を抑えながら、Dy の量を減らして耐熱性を上げることができた。

この技術により、Dy の量を 20 % 減らして、従来のネオジム磁石に比べ、耐熱性を 180℃ から 220℃ に高められる。同じ残留飽和磁化 Br なら保磁力 Hc は 320 kA/m 以上高まり、同じ保磁力なら Br は 40 mT 以上高めることができる。新製法により永久磁石の希土類元素使用量を削減した日立金属の研究成果は、2008 年 6 月 26 日の日経産業新聞に詳しく紹介された。

4. ナノコンポジット磁石の開発

希土類元素消費量を抑えるのにナノコンポジット磁石が有効である。ナノコンポジット構造はナノメーターオーダーの 2 つの金属相を混じり合わせたものである (図 1)。ナノコンポジット磁石はネオジム磁石を構成する硬磁性の Nd₂Fe₁₄B に軟磁性の Fe₃B 又は α-Fe のナノ結晶をコ

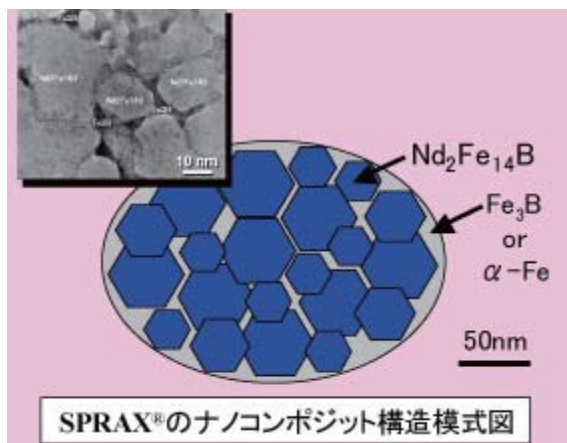


図1 ナノコンポジット組織 (提供: 日立金属)

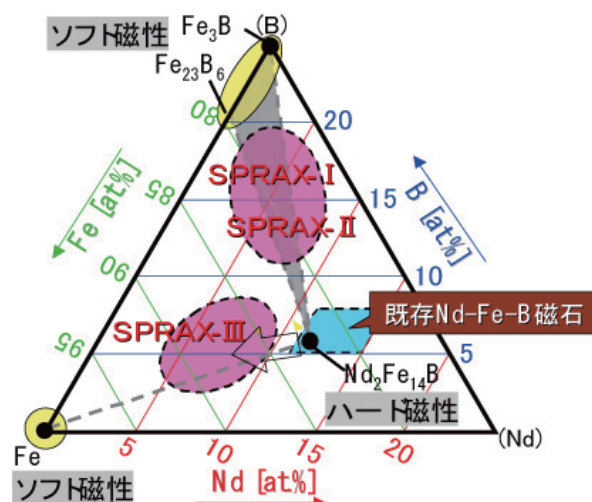


図2 Nd-Fe-B三元組成マップ (提供: 日立金属)

ンポジット化 (複合組織化) して作る。

ネオジム磁石やナノコンポジット磁石の主成分である Fe, Nd, B の 3 元素を頂点にする三元組成マップが描ける (図 2)。

Nd の原子% は Nd₂Fe₁₄B だと 12%, 既存のネオジム磁石 (図の既存 Nd-Fe-B 焼結磁石, 登録商標は NEOMAX) では 13 ~ 15% だが、矢印の先の楕円領域にあるナノコンポジット磁石 (本稿では Nd-Fe-B ボンド磁石とも記す。これに用いる磁粉の登録商標は SPRAX) は Fe₃B を加えて B 側に組成をシフトさせるか、或いは α-Fe を加えて Fe 側にシフトさせることにより Nd の原子数比を 5% 以下にもできる。ナノコンポジット磁石の希土類元素濃度は重量% で、Sm 系、Nd 系の既存磁石の約 2/3 である。

図 3 に永久磁石の磁気特性を示した。図中に「高」「低」と記したように、希土類含有濃度の高いほど Br, HcJ も高く、太い矢印のように高性能化する。しかし、磁石の実用化には (BH)_{max} や Br, HcJ 大きいだけでなく、その他の性能、製造の容易さを含めて性能のバランスを取ることが大切になる。ナノコンポジット磁石 (図 3 ではボ

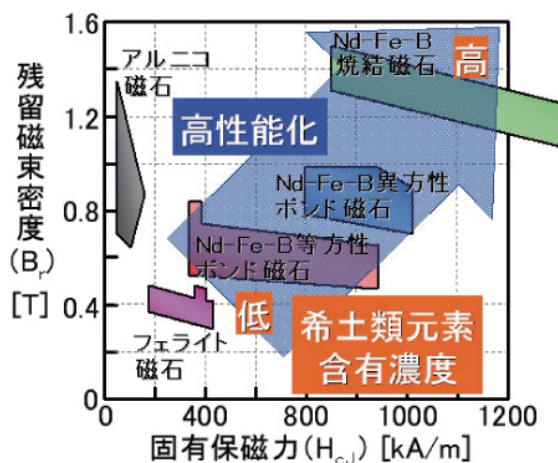


図3 永久磁石の磁気特性 (提供: 日立金属)

ンド磁石)は耐候性にすぐれ、永久減磁が少ない。製造面ではナノコンポジット磁石粉を樹脂と混ぜて成形するボンド磁石として複雑な形状の永久磁石をネットシェイプで容易に作ることができる。

ナノコンポジット磁石における性能上の特徴の一つは静音性である。ナノ結晶がランダムに混じり合った等方性磁石のため、着磁方向が任意に選択出来ることから正弦波着磁等のモーターの静音化に有効な対策が容易に取れる。このため、振動や音を嫌う IT 関連の応用が多い。ODD、HDD のスピンドルモーターにはほぼ 100 % 使われ、デジタルカメラや携帯電話に使う小径、多極のステッピングモーターにも多く使われている。白物家電には焼結フェライト磁石やネオジム系焼結磁石が多く使われているが、静音性と形状自由度の高いことが注目され、洗濯機やファンモーターへの適用も検討され始めた。自動車ではセンサの応用が多い。パワーウィンドウ、シートベルトセンサなど各所に使われ、エンジンに近いところでは舵角センサ等へも適用されつつある。しかし、ボンド磁石の耐熱性は樹脂で決まってしまうため、エンジン近くの温度の高いところで使うには至っていない。

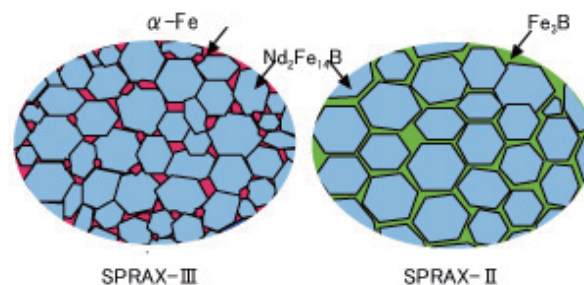
5. ナノコンポジット磁石の歴史

均質アモルファス磁性材料の熱処理によってナノコンポジット磁石を作るとは 1988 年、オランダ Philips 社の Coehoorn が始めた [3]。住友特殊金属では $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 非晶質合金の結晶化組織制御で第 1 世代のナノコンポジット磁石 (SPRAX-I) を開発の後、微細金属組織制御のための添加元素を見出すことに成功し、Ti-C を添加した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と Fe_3B の第 2 世代のナノコンポジット磁石 (SPRAX-) を開発した [4]。SPRAX では $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の結晶化に先立ち、 Fe_3B を析出させた。この場合、Nd-Fe-B の体積率が上げられず、実用レベルの固有保磁力が得られないという欠点があった。SPRAX では Ti-C の添加により、Fe-B 相より先に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が優先的に結晶化するようにした。この結果 Fe-Nd-B の体積率が上がり、高い保磁力を実現できた。内部構造は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を Fe_3B が囲む形になっている (図 4 (a) 右)。

ナノコンポジット磁石の基本はいかに均一なナノ結晶組織にするかである。結晶サイズには最適値があり、10 ~ 20 nm で保磁力が最大になる。50 nm 以上になると残留磁化、最大エネルギー積が共に低下し、良好な永久磁石とはならない。従って、平均結晶サイズを 20nm 近傍にするだけでなく結晶サイズのバラツキを低減することも重要である。ナノ結晶は液相から超急冷により、アモルファスもしくはナノ結晶化した急冷合金に最適結晶サイズが得られるような熱処理を施すことによって作られる。

SPRAX の Fe_3B をより残留磁束密度の高い α -Fe にしたのが第 3 世代の SPRAX である。しかし、ただ Fe_3B を α -Fe にするだけでは保磁力が出ない。Ti 添加によりナ

(a) 概念図



(b) 電子顕微鏡写真 (SPRAX)

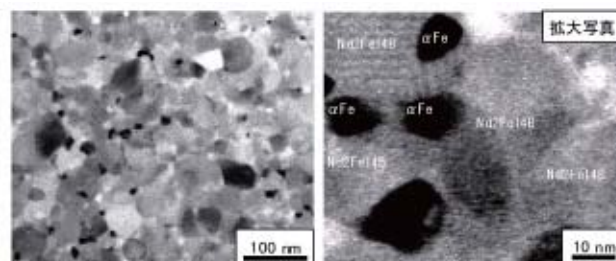


図 4 ナノコンポジット磁石の微細組織図 (提供：日立金属)

ノコンポジット組織を制御することにより、保磁力を担う $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の存在比率を増しながらも微細な α -Fe が共存する均質微細組織を得ることができた。図 4 (a) 左に示すように $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の粒界三重点付近に微細な α -Fe が存在する構造になっている [5]。この結果、等方性磁石でありながら 1T 以上の残留磁束密度と永久磁石として実用的な保磁力の両立を達成した。

図 2 の三元組成マップに示したようにナノコンポジット磁粉 “SPRAX” の合金組成は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化学量論組成に比べ、Nd 含有量が少ない。SPRAX と SPRAX の違いは三元組成マップの上で Fe_3B 側に寄せるか、Fe 側に寄せるかの違いである。この違いは磁気特性に現れ、SPRAX では高い保磁力、SPRAX は高い残留磁束密度を達成できる (図 5)。高い残留磁束密度は磁石の動作点が高くなる小径、

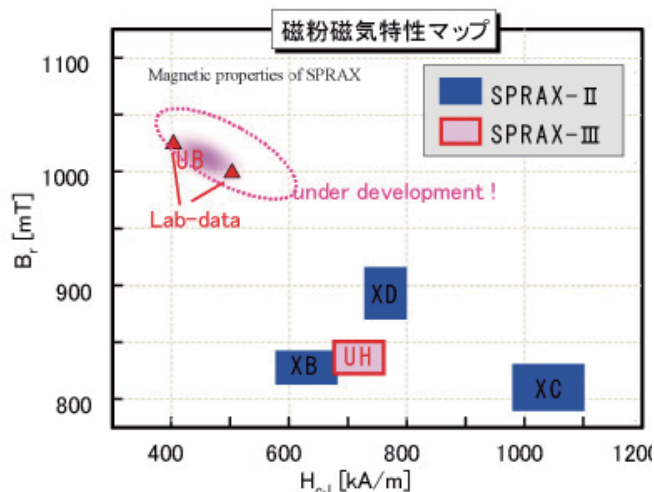


図 5 ナノコンポジット磁石の磁気特性 (提供：日立金属)

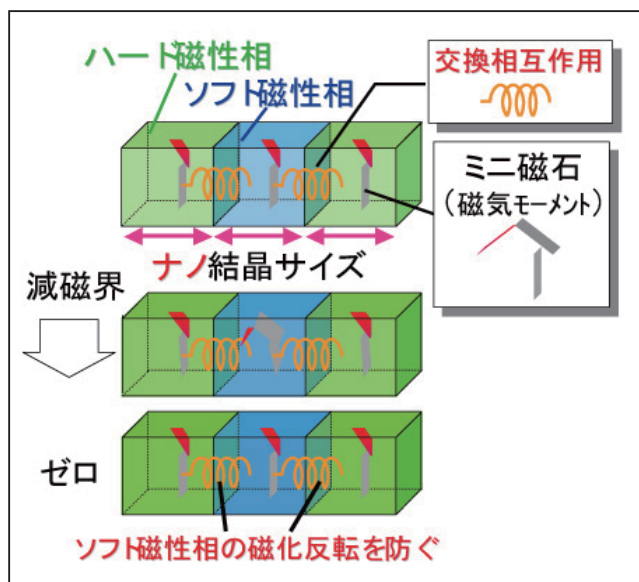
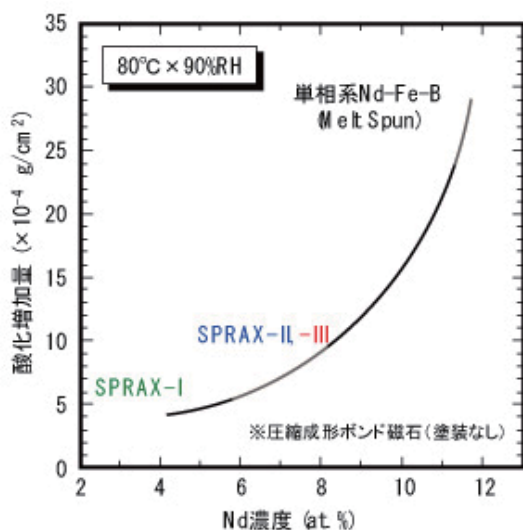
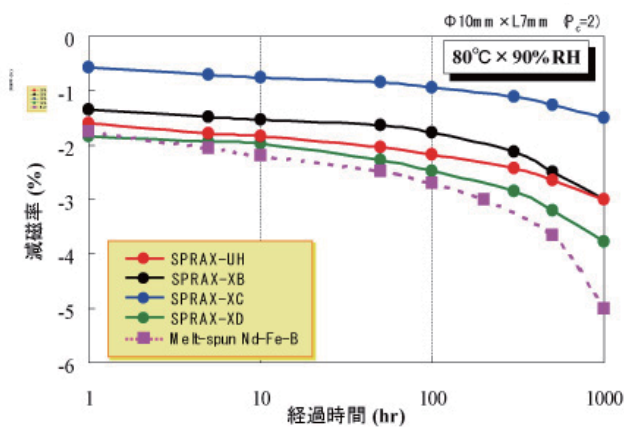


図6 ナノコンポジット磁石の動作 (提供: 日立金属)



(a) 酸化増加量 (経過時間 200 hr)



(b) 経時変化

図7 ナノコンポジット磁石の安定性 (提供: 日立金属)

多極のモーターに適するまた、図5のUHは汎用性を考慮してコストと磁気特性のバランスを考慮し耐熱性、着磁性の両立を図った磁粉である。現在、ステッピングモーター用をはじめ種々のモーター、センサへ搭載が進んでいる。

6. ナノコンポジット磁石の特性

ナノコンポジット磁石の設計思想の基本はハード（硬）磁性相とソフト（軟）磁性相をナノメートルオーダーで交互に配置し、強磁性の元となる交換相互作用により、減磁界による軟磁性相の磁化反転を保磁力の大きい硬磁性相が抑えることである。これにより高い飽和磁化と高い保磁力を両立させられる（図6）。

ナノコンポジット磁石 SPRAX の特徴の一つは酸化され易い希土類含有率が少ないため、耐候性にすぐれることである。温度 80℃、相対湿度 90% の雰囲気での酸化増加量は Nd 濃度に依存する（図7 (a)）。経時変化も Nd214 化学量論組成付近で作製された Nd-Fe-B 磁粉比べ減磁は緩やかである（図7 (b)）。希少資源の低減は安定性向上にも役だっている。

7. ナノコンポジット磁石の製造

図8にナノコンポジット磁石粉の製造工程を示した。原料を溶融・合金化し、合金溶湯を冷却ロールに注いで非晶質あるいはナノ結晶からなるストリップキャスト合金を作る。この合金を平均粒径 400 μm の粒に粗粉碎し、熱処理して最適な磁気特性が得られるナノコンポジット金属組織構造にする。最後に用途に応じた粒度調整を行って出荷する。希土類元素濃度を下げ、ほう素濃度を高めたのでアモルファス生成能が向上し、生産性の高いストリップキャスト法を適用できるようになった。ここでは、熱処理方法の工夫により、ナノコンポジット磁石を構成するナノ結晶の2つの相の生成を制御している。

開発されたナノコンポジット磁石粉はナノ結晶制御技術で地球環境を支える磁性材料である。その特徴は次のように要約されよう。

- (1) 高い磁束密度を持ち、モーターの高性能、高効率化に寄与。
- (2) すぐれた設計自由度を持つボンド磁石として製造工程の簡略化や、モーターの静寂性向上に貢献。
- (3) すぐれた耐候性を持ち、環境の変化に強く、高い信頼性を有する。

ナノコンポジット磁石粉はボンド磁石の製造に用いられる。ボンド磁石とは磁石粉末を樹脂で成形・固化した磁石である。高い形状自由度・寸法精度を持つ。成形には圧縮、射出、シート法が用いられる（図9）。上記の特徴を活かしてIT機器関連分野を中心に幅広く用いられている。

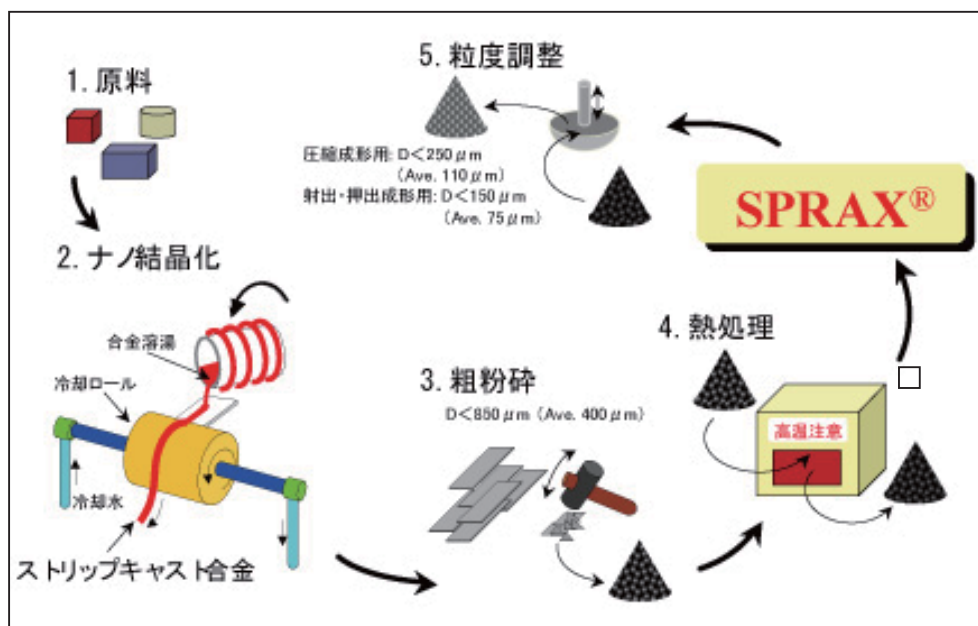


図8 ナノコンポジット磁石粉の製造（提供：日立金属）

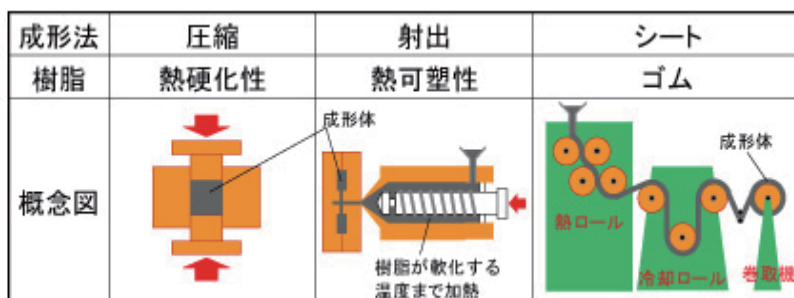


図9 ボンド磁石の製法（提供：日立金属）

8. ナノコンポジット磁石の展開

ナノコンポジット磁石の特性は図3に示したように焼結フェライト磁石と焼結Nd-Fe-B磁石（ネオジム磁石）の間にある。ナノコンポジット磁石は様々な方位の結晶粒の集まりで磁化は特定の方向を持たず、等方性である。これを異方性にして磁気性能を焼結ネオジム磁石に近づけようという動きが出ている [6]。

まず、等方性のままでの性能向上には原子レベル組織解析による異相間交換結合の最適化と成形技術の開発によるバルク磁石化を組合わせて高性能等方性磁石を作ることが考えられよう。高压成形→固相焼結工程で樹脂を用いずに磁粉を成形固化すれば高Br、高寸法精度、樹脂に依存しない高密度、高耐熱性のバインダレス磁石が得られる。さらにホットプレス等の技術を用いて磁粉合金の真密度まで成形密度を高めることにより、Nd-Fe-B系異方性ボンド磁石並の磁気特性を等方性磁石にて実現できる。

次世代の高性能永久磁石とされる異方性ナノコンポジット磁石はハード磁性相の方位配向により磁気性能を高めるものである。方位を揃えて高性能化することは昔

から考えられていた。SPRAXは等方性で磁化の方向を揃えない。焼結磁石の結晶粒は数 μm あり、方位を揃えられるが、ナノ結晶での異方性化は難しい。そこで、微結晶と磁化の大きいものを組合わせてベースになる材料の高性能化を進めている。

異方性化には多層膜ナノコンポジットの試みもある。SmCoではCuを添加した多層膜により、 $(BH)_{\text{max}}$ がSmCo₅単相磁石の理論限界の230kJ/m³を超える255kJ/m³の値が得られた [7]。このような手法をSm-Coより磁気特性の優れたNd-Fe-Bに適用するのも一つの方向である。

日立金属は異方性ナノコンポジット磁石の開発に向けて「異方性・高磁力微粒子を利用したナノ複合バルク材料」を研究課題に文部科学省の元素戦略プロジェクトに参加した。「低希土類元素組成高性能異方性ナノコンポジット磁石の開発」のプロジェクトを名古屋工業大学、物質材料研究機構、九州工業大学と共同で進めている。

異方性ナノコンポジット磁石の作製はHDDR (Hydrogenation Decomposition and Decomposition Recombination) プロセスにより、Nd₂Fe₁₄Bを水素化、脱水素化して異方性高保磁力磁石粉末とし、10nmオーダー

異方性ナノコンポジット磁石作製プロセス

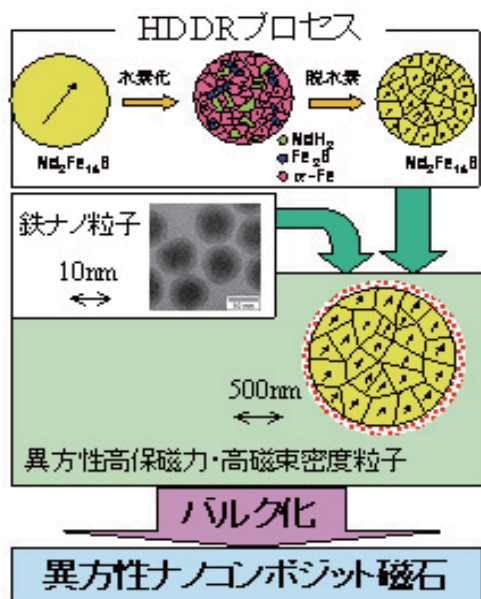


図10 異方性ナノコンポジット磁石へのアプローチ
(提供：日立金属)

の鉄ナノ粒子を分散させて、Fe ナノコートした異方性高保磁力・高磁束密度粒子を作り、バルク化して異方性ナノコンポジット磁石にしようというものである（図10）。HDDR で水素化により、結晶をバラバラにした上で、水素を除くと再結晶化して粒状になる。

このプロジェクトでは原理追求を重視する。超急冷凝固解析、相のできる過程、組織分析などを行う。添加微量元素による性能向上のメカニズムも調べる。特殊な系でメカニズムが分かったらこれを汎用元素で実用化する。これにより異方性ナノコンポジット磁石で磁気性能の高いものの実現を図る。

9. おわりに

自動車のエネルギー消費・排出ガス削減に向け、動力源へのモーター利用が進んでいる。モーターは自動車電装品から、情報家電、白物家電等に使われるから、モーターに使う永久磁石材料は現代社会に欠かせない基盤材料である。高性能永久磁石には資源の限られる希土類元素を

必要とするので、永久磁石の広範な活用・高性能化はエネルギー・環境問題を資源問題に転化させてしまう。この課題に立ち向かうのは日立金属などが進める希少資源の有効活用である。

高性能永久磁石では Dy 添加量を減らしながら磁気特性と耐熱性の向上を実現した。ナノコンポジット構造にすることにより基体となるネオジム磁石自体の希土類元素を削減できた。ナノコンポジット磁石の開発は硬磁性相と軟磁性相の交換相互作用という原理とナノ結晶作製、Ti などの添加による組成制御などの材料技術によって可能となった。さらに、保磁力発現機構の解明などの原理追求や異方性のための材料技術開発が進められている。希少資源有効活用による環境・エネルギー問題解決に向けての前進が期待される。

参考文献

- [1] 佐川真人, 藤村節夫, 山本日登志, 松浦 裕, 「Nd - Fe - B 系新磁石」(電気学会マグネティクス研究会資料, Vol. MaG - 84, No.78 - 82, pp.1 - 12 (1984.6)).
- [2] 播本大祐, 松浦 裕, 「超高性能 Nd - Fe - B 焼結磁石の開発」(日立金属技報, Vol.23, pp.69 - 72 (2007)).
- [3] K. H. J. Buschow, D. B. de Mooij, and R. Coehoorn, "Metastable ferromagnetic materials for permanent magnets", J. Less-Common Metals, Vol. 145, pp.601 - 611 (1988. 12).
- [4] 広沢哲, 金清裕和, 三次敏夫, 「ネオジム・鉄・ほう素系ナノコンポジット磁粉 SPRAX」, (住友特殊金属(現在: 日立金属) 技報, Vol. 14, pp.36 - 40 (2003.3)).
- [5] 「等方性ナノコンポジット磁粉 "SPRAX® - 」, 日立金属技報 Vol.24, p.65. (pdf)
- [6] 宝野和博, 「磁性材料に驚きの新展開! ナノコンポジット磁石の技術動向と応用展開」, (工業材料, Vol. 54, No.2, pp.70 - 73 (2006.2)).
- [7] J. Zhang, Y. K. Takahashi, R. Gopalan, and K. Hono, "Sm(Co, Cu)₅/Fe exchange spring multilayer films with high energy product", Appl. Phys. Lett. Vol 86, No.12, pp. 122509.1 - 122509.3 (2005.3) .

(古寺 博)