

## Nd 磁石を取り巻く最新事情

(株) KRI 磁石材料研究室 山本日登志  
 ymmt-hts@kri-inc.jp

### 1. 希土類原料事情

希土類 (Rare Earth) という名称から想像されるような「希土類元素は非常に稀な元素である」という誤った認識が一部にある。図1にさまざまな元素の地球上に存在する量を対数表示した値で示す。水分を構成する H<sub>2</sub>O 以外では Si, Al, Mg, Ca, Fe 等が地球上で最も豊富な元素である。希土類の中の Nd (ネオジウム) は Ni, Cr, Sn, Nb と同等レベルの存在量を有する。ただ Nd 磁石の重要構成元素である Dy (ジスプロシウム) については Nd よりも存在量が減るが、それでも W, Mo, Cd, Ta と同等レベルは存在する。なお最も地球上に少ない元素はいわゆる貴金属等であり Au, Pt, Pd, Te が相当する。即ち Nd についてはそもそもそれほど「稀な元素」ではない。

現在までに見つかっている希土類鉱山の埋蔵量に対して、現在の世界の年間 NdFeB 磁石生産量で単純に割ると約 840 年で枯渇するという数字が得られるので、長期的な観点での希土類元素の資源枯渇の心配は少ない<sup>1)</sup>。むしろ問題は希土類元素 Dy であり、オイル危機、CO<sub>2</sub> 温暖化等の背景により今後世界中で需要拡大すると見られている EV, HV 用駆動モータ需要に対し Nd 磁石 (ネオジウム磁石) の耐熱性に不可欠な Dy の供給がタイトになってくるだろうという事である。

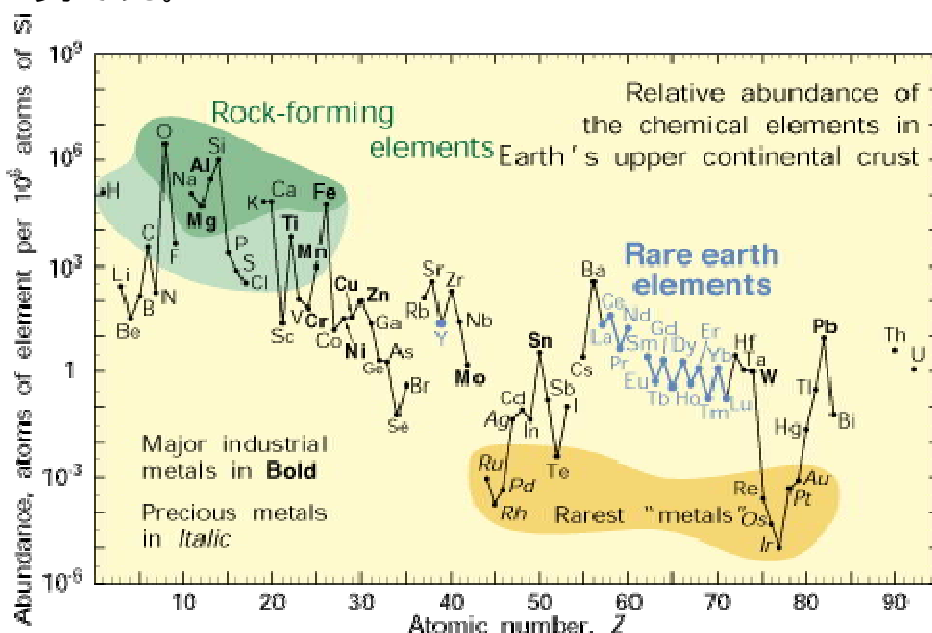


図1 さまざまな元素の存在量

現在市販されている焼結 Nd 磁石は用途やその設計により約 20~30 種類の材質の磁気特性の中から選択される。具体的には磁石の強さを示す残留磁束密度 ( $B_r$ )、磁石の熱的安定性を示す保磁力 ( $H_c$ ) の大きさから選定する。磁石材質コードはほぼ  $B_r$  の 2 乗に比例する最大エネルギー積、 $(BH)_{max}$  という数値で記載される慣習がある。最大エネルギー積とは単位体積あたり磁石が発生出来る磁場エネルギーの事であり、磁石の性能指数のようなものである。

高い磁束を必要とするパソコン用 HDD や医療用 MRI (核磁気診断装置) では高  $(BH)_{max}$  材質、インバータエアコン、汎用モータ、ロボットでは中程度の  $(BH)_{max}$  材質、最も耐熱性が厳しい EV, HV など自動車用途では低い  $(BH)_{max}$  であるが 200 近い高耐熱材質である高保磁力材質をそれぞれ採用する。市販されている Nd 磁石は各材質共基本的な Nd 磁石組成はほぼ同じで Nd, Dy, Fe, B の主要元素の他に数%の Co, Al, Cu, Nb 等の添加元素を含む。機械強度や電気抵抗等の物理特性は各材材質共にほぼ同等である。キュリー点 ( $T_c$ ) は Co 含有で若干上昇するが、約 310~380 と他の磁石材料に比べてかなり低い。また Co 添加は耐食性向上に効果が大である。

Nd 磁石の高い磁気特性は主相である  $Nd_2Fe_{14}B$  化合物の基本磁気特性に起因する。**表 1** に種々の希土類 (R) からなる  $R_2Fe_{14}B$  化合物の磁気特性を示す **2** )。表中の飽和磁化 ( $I_s$ ) は残留磁束密度  $B_r$  の理論限界を、キュリー点 ( $T_c$ ) は磁石の温度安定性を、異方性定数 ( $K$ ) と異方性磁界 ( $H_A$ ) は保磁力の理論限界をそれぞれ示す重要な指標である。なお  $(BH)_{max}$  理論値は飽和磁化の値から計算されるが、この表から判るように  $Nd_2Fe_{14}B$  化合物が  $(BH)_{max}$  理論値が最も高く、ついで  $Pr_2Fe_{14}B$  化合物である。 $Nd_2Fe_{14}B$  の異方性磁界  $H_A$  に比べて  $Tb_2Fe_{14}B$ 、 $Dy_2Fe_{14}B$  は極めて  $H_A$  が高く、これら元素が Nd 磁石に添加されている理由である。Tb は保磁力向上効果が最大であるが、Tb は資源的に極めて少なく実用磁石では一部中国製 Nd 磁石材料に使われているがほとんどは Dy である。

$R_2Fe_{14}B$ 化合物	飽和磁化 $I_s$ (T)	キュリー点 $T_c$ (K)	異方性定数 $K$ (MJ/m <sup>3</sup> )	異方性磁界 $H_A$ (MA/m)	$(BH)_{max}$ 理論値 (kJ/m <sup>3</sup> )
$Y_2Fe_{14}B$	1.42	571	1.41	1.59	400
$Ce_2Fe_{14}B$	1.17	422	1.76	2.39	272
$Pr_2Fe_{14}B$	1.56	569	6.79	6.93	484
$Nd_2Fe_{14}B$	1.6	586	5.36	5.33	509
$Sm_2Fe_{14}B$	1.52	620	plane	-	460
$Gd_2Fe_{14}B$	0.893	659	1.12	2	158
$Tb_2Fe_{14}B$	0.703	620	7.73	17.51	98
$Dy_2Fe_{14}B$	0.712	598	5.34	11.94	100
$Ho_2Fe_{14}B$	0.807	573	3.03	5.97	129
$Er_2Fe_{14}B$	0.899	551	plane	-	160
$Tm_2Fe_{14}B$	0.925	549	plane	-	263
$Lu_2Fe_{14}B$	1.183	535	-	-	280

表 1  $R_2Fe_{14}B$  化合物の磁気特性

ジスプロシウム (Dy) は保磁力を高める極めて重要な元素で、その添加量は保磁力の高い磁石材質ほど多く必要である。その理由は保磁力の理論限界である異方性磁界 ( $H_A$ ) の値が  $Nd_2Fe_{14}B$  に比べ  $Dy_2Fe_{14}B$  の方が約 2 倍と大きい為であるが、Dy は Nd を置換して  $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$  という金属間化合物として存在する。この  $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$  化合物において、Nd, Fe はフェロ磁性、すなわちお互い磁気モーメントが平行、Dy, Fe はアンチフェロ、すなわち磁気モーメントが反平行である。そのため Nd を Dy で置換すると磁気モーメントが低下、すなわち残留磁束密度  $Br$  の低下が避けられない。ただ耐熱性が要求される HV, EV にはこの Dy は不可欠な元素であり、約 5 から 10 wt % の Dy の添加を必要とする。Dy は Nd と比較して資源量、生産量が少なく高価であり、Nd 磁石の合金原料価格は Dy 金属価格に大きく影響される。EV, HV 用モータが大量に普及する為には、Dy 金属の調達 & 供給の安定化、Dy 削減材料技術、Dy 使用量を低減するモータ設計技術が極めて重要である。

Nd 磁石の希土類原料として Nd と Pr の希土類混合物ジジム合金が量産的に用いられている。Pr は希土類元分離工程の中の最終工程で Nd と分離される元素であり、このジジム合金は最終分離工程前の合金なのでその分原料コストが安くまた希土類資源の有効利用という観点からも望ましい。 $Nd_2Fe_{14}B$  と  $Pr_2Fe_{14}B$  の飽和磁化と異方性磁界  $H_A$  はほぼ同等の値を有し、Nd を Pr で置換してもそれほど著しい磁気特性の低下は現れない。この安価なジジムを原料として使った場合の最大の問題点は Nd, Pr の組成比変動である。鉱山から採掘される希土類原料ロットにより、そもそもその Nd と Pr の成分比率は決まっており、鉱山ロットが変われば成分変動が起こる可能性が大きい。化学的性質に関してはジジム原料を使った NdPr 磁石は Nd 磁石よりも非常に酸化しやすく、使用環境条件における磁石信頼性確認等の配慮が重要である。

## 2 . Nd 磁石の技術動向

現在市販されている Nd 磁石の最高磁気特性は最大エネルギー積が 54MGOe, 残留磁束密度  $Br$  が 1.45-1.51Tesla の性能である。Nd 磁石の主相の  $Nd_2Fe_{14}B$  の飽和磁束密度  $J_s$  は 1.61Tesla であり、 $Br$  は既に理論限界の飽和磁化  $J_s$  の 90 から 94% のレベルまで実現出来ており、これ以上の飛躍的な  $Br$  の向上は難しい。なお今日までに研究室レベルで達成された Nd 磁石の世界最高特性は以下である **3 )**。

$Br=1.555T(15.55kG)$ ,  $H_cJ=653kA/m(8.2kOe)$ ,  $(BH)_{max}=474kJ/m^3(59.5MGOe)$

この達成された  $Br$  の値は飽和磁化の理論値 1.61Tesla の 96.6% である。Nd 磁石は基本的に液相焼結により高密度化するため、液相焼結には低融点 Nd-rich 相が不可欠でありそのためこれ以上の大幅な  $Br$  や  $(BH)_{max}$  の向上は難しいといわざるを得ず、市販されている Nd 磁石はその理論限界値になってきているといえる。

しかし一方で、保磁力の理論限界値は単磁区理論での異方性磁界 5.6MA/m であるが、市販されている保磁力は 33UH 材質でも高々 2.4MA/m でありまだまだ向上の余地は大きい。ただ保磁力向上はなかなか難しく、高異方性磁界が得られる Dy を Nd に置換する事により残留磁束密度や  $(BH)_{max}$  の低下を伴いながら、保磁力の向上を図っているのが現状である。

一方ポスト NdFeB 磁石の候補として飽和磁束密度が 1.54Tesla と比較的高い SmFeN 化合物が注目されているが、この化合物に含有される窒素は高温で分解、遊離するので焼結磁石の製造は難しく、もっぱら希土類ボンド磁石のとして実用化されている。また軟磁性材料と硬質磁性材料をナノレベルで共存させ、その 2 相間の交換相互作用により高い飽和磁化と保磁力を共に実現するアイデアのナノコンポジット磁石は保磁力の向上が難しく、また結晶粒を一方向に形成する事が難しいため得られる磁石は磁氣的に等方性であり磁気特性は低い。

以上の背景の元近年注目されている新規製造技術による磁石が Dy 拡散磁石と微結晶粒磁石である。

## 2. 1 Dy 拡散磁石 (4, 5)

ジスプロシウム(Dy)は HV, EV モータに不可欠な元素であるが、Nd 金属より高価であり、資源的にも少なくかつ現在は中国華南の江西省地域にしか産出されていない希少金属である。また中国は近年資源外交政策強化方針の下、E / L (輸出ライセンス) の制限、輸出関税増税の資源政策を強く打ち出しており今後も継続すると見られている。これら Dy 供給の不安定性を解決すべく各社で Dy 拡散磁石がすでに量産され実使用が始まっている。

Dy 拡散磁石とは、アルミニウム以上に高い蒸気圧をもつ Dy 金属の特徴を最大限生かし、高温減圧下で Dy 蒸気を形成し磁石表面に

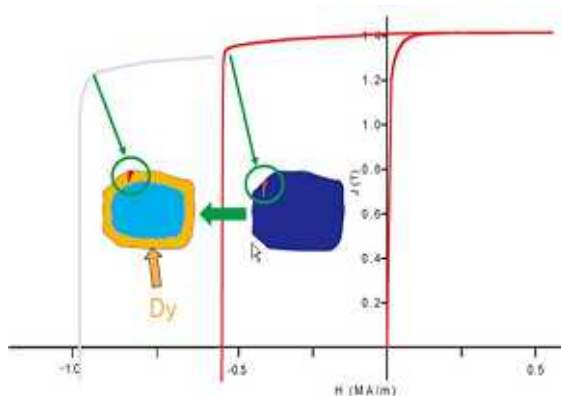


図2 通常磁石と Dy 拡散磁石の模式図

Nd が Dy を還元する。模式的には図 2 に示すように Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 結晶粒の粒界に Dy-rich な "シェル構造" を形成する事により H<sub>cJ</sub> が向上する。

この Dy 拡散磁石の特徴は、従来溶解合金技術(2合金法という)では(Nd,Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の主相に Dy が固溶するため、H<sub>cJ</sub> は上昇するものの Br が低下する。一方、Dy 拡散磁石 Dy が必要とする結晶粒界部分に有効に濃縮されて存在するため、**図3** に示すように Br の低下を起こさず H<sub>cJ</sub> 向上が向上する 6) の

高温減圧下で Dy 蒸気を形成し磁石表面に Dy を蒸着、拡散させることにより保磁力 H<sub>cJ</sub> を高めるといふ新規なプロセスにより製造された磁石である。出発原料としては Dy 金属が用いられるが、同様の発想で Dy 拡散磁石は Dy 酸化物、Dy フッ化物を磁石表面に塗布し高温で磁石素材と反応させる手法も既に採用されている。Dy 酸化物、Dy フッ化物は、磁石中に存在する Nd-rich 相と反応し、

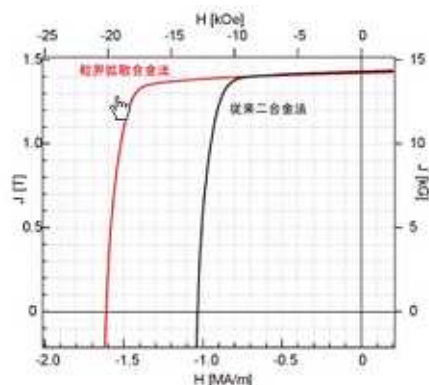


図3 従来2合金法と Dy 拡散法

減磁曲線

図4に各温度2時間保持後常温に戻したときの磁束の減少量（熱減磁特性あるいは不可逆減磁特性という）を示す。Dy拡散処理前と比較しDy拡散磁石は熱減磁特性が-5%減磁で比較すると約40%向上しており磁石耐熱性が40%改善されている事がわかる。（7）

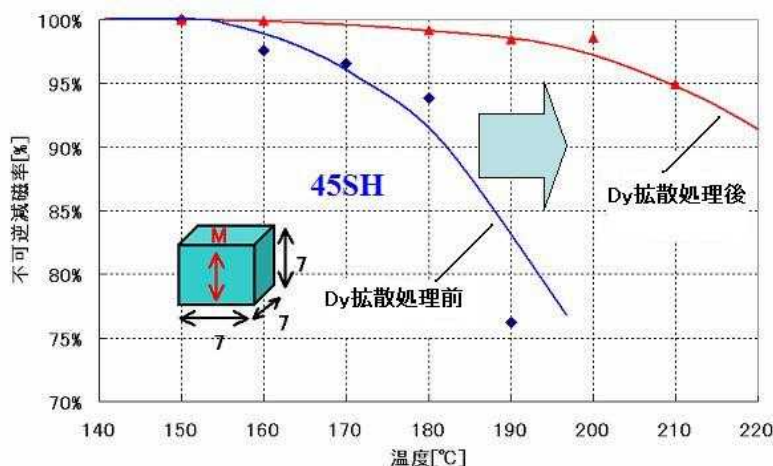


図4 Nd磁石45SH材のDy拡散処理前と後の熱減磁特性（不可逆減磁率）

Dy拡散磁石の技術ポイントを簡単に説明する。磁石の減磁過程において磁化反転は主相結晶粒の粒界近傍の局所的に異方性磁界HAの低い所を起点として逆磁区が発生するとされている。（これをニュークリエーションという）この粒界近傍にDy-richなシェル状の組織を作れば異方性磁界HAが局所的に向上するため逆磁区が発生し難くなり、保磁力が上昇する。さらにこのDy-richなシェルを結晶粒の表面近傍のみに形成させる事が出来れば、結晶粒の内部は高い飽和磁化を有するNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B主相のままであり、飽和磁化（および残留磁束密度）の低下を抑止させる事が出来るというわけである。この結果として残留磁束密度の低下をもたらさずに、保磁力の増大が可能となる。

ただこのDy拡散磁石の欠点はその製造プロセスにある。Dy拡散処理はDy蒸気もしくはDy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, DyF<sub>3</sub>の表面塗布によって製造されるため、磁石表面がDy濃度が高く内部は濃度が低いというDy傾斜組成を有することである。Dy拡散深さは製造プロセスにもよるが2-3mm程度と言われており肉厚の厚い磁石ではこのDy拡散磁石の効果は制約がある。

この微細組織を従来二合金法磁石と比較したDy濃度分布と磁石表面からのDy線分析を行った例が図5である。従来磁石ではDyが結晶粒内部まで分布しているが、Dy拡散磁石ではDyが結晶粒界近傍に濃縮されたシェル構造を有し、残留磁束密度の低下なく、保磁力の向上が実現されている事がわかる。

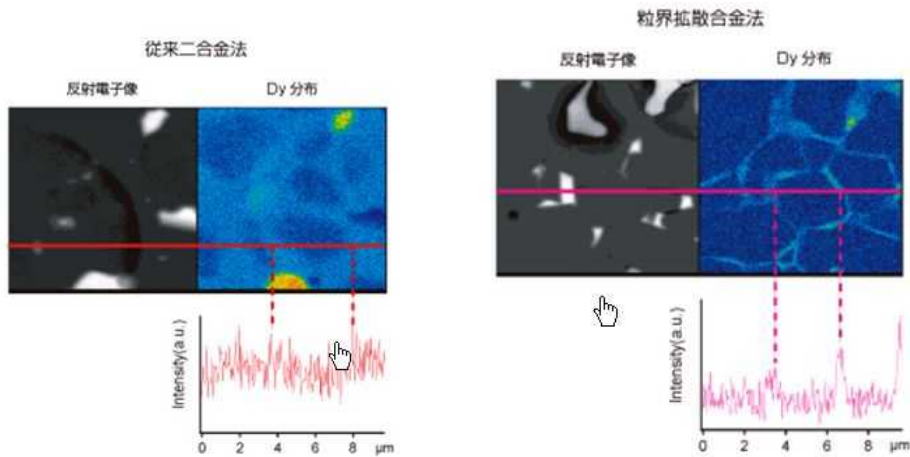


図5 従来法（二合金法）と Dy 粒界拡散法の Dy 組成像と Dy 線分析

Dy 拡散磁石は Dy 使用量の大幅な低減による Dy 省資源化と磁石低コスト化が実現できる日本初で差別化の図れる最先端製造技術である。また磁石の耐熱性を要する磁石特定箇所のみ拡散処理するいわば”局部 Dy 拡散磁石”のような新技術も可能であり、EV,HV モータ技術者から大きく期待されている。

## 2.2 微結晶粒 Nd 磁石

1970 年代以降に開発、商品化された SmCo 系磁石以降の近代磁石は微粒子型磁石とも呼ばれ、保磁力は単相あるいは 2 相の微細な結晶粒からなる金属組織を有する事が不可欠であった。Nd 磁石のように単相の微結晶粒からなる磁石は核生成型(ニュークリエーション型) 磁石とも呼ばれ、磁壁の発生の難しさが保磁力を向上させる。結晶粒が小さくなると、結晶粒径の 3 乗に比例する静磁エネルギーと 2 乗に比例する磁壁エネルギーの違いから、ある粒径(これを単磁区粒径という)以下では単磁区構造が安定となるため、減磁界に対して磁壁は出来にくく保磁力が向上する。以上の理論的根拠から、最近微結晶 Nd 磁石の研究、開発が加速している。

ただ Nd 磁石は非常に酸化しやすく、数ミクロン微粉碎粉末は通常大気中に放置するだけでしばしば自然発火する。酸化すると焼結に必要な Nd rich 相が無くなり液相焼結が進まず、低焼結密度で磁気特性は低い。ちなみに通常の市販 Nd 磁石の含有酸素量は 3,000-5,000ppm、高性能 N54 材では 500-1200ppm レベルである。

この微結晶 Nd 磁石の技術ポイントは 微粉碎粒度の低減化 低温焼結による結晶粒成長抑制 全ての工程での酸素量低減の 3 点である。最近超微細な粉末を実現するため、インターメタリック社佐川真人氏は微粉碎の雰囲気から従来の窒素からヘリウムに換えかつ完全無酸素粉末処理プロセスを独自開発する事により従来困難であった 1~2 ミクロンレベルの超微粒度の粉末を得る事に成功し、高保磁力を達成している<sup>8)</sup>。今後の高性能材の量産化工程の新手法として有望であり注目したい。

#### 参考文献

- 1) 渡邊寧、2006BM シンポジウム講演要旨、(2006)
- 2) 「永久磁石」佐川真人、浜野正昭、平林真、アグネ技術センター、(2007)
- 3) 松浦裕、「世界最高特性の Nd-Fe-B 焼結磁石」、電波新聞、2005/10/6
- 4) 李徳善, 鈴木俊治, 堀川高志, 伊東正浩, 町田憲一  
電気学会マグネティックス研究会資料 MAG-05-117
- 5) 中村 元, 廣田 晃一, 美濃輪 武久, 本島 正勝、J. Magn. Soc. Jpn., 31, 6 (2007)
- 6) 信越化学 Web; <http://www.shinetsu.co.jp>
- 7) 永田浩、JABM (日本ボンド磁性材料協会) 第73回技術例会、(2008)
- 8) 佐川真人、JABM (日本ボンド磁性材料協会) 国際シンポジウム (2008)