超高性能希土類磁石「NEOMAX」の開発

山本日登志[※] 松浦 裕[※] 広沢 哲[※]
藤村 節夫[※] 佐川 真人[※]

1. 開発の背景

希土類コバルト磁石が、1960年代中期に産声を上げて以来、希土類磁石は SmCo_5 と $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ という2つの化合物で代表されてきた。磁石関係者のみならずとも、なぜ Sm と Co の組み合わせ以外では永久磁石が出来ないのかという疑問は前からくすぶりつづけていた。1970年代後半にはすでに $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁石の磁気特性限界も最大エネルギー積 $(BH)_{\max} = 240 \text{ kJ/m}^3$ (30 MGOe) レベルに認識されるにいたり、さらには産出量の少ない Sm と戦略物資の Co とを共に用いない希土類磁石開発への要請が一段と高まってきていた。このような背景の中で著者らは新しい希土類磁石の探索を開始したのである。

Co の代替として Fe を用いた希土類と Fe の合金系で磁石がつかれないかという夢の実現は 1973 年の Clark⁽¹⁾ の Tb-Fe 急冷スパッタ合金の研究に端を発しよう。その後 Croat⁽²⁾, Koon⁽³⁾ 等により主として 2 元系希土類-鉄合金により急冷リボンを作製して準安定相を形成せしめ、高保磁力を得る手段で種々の合金系が盛んに研究された。しかしながら、この手段では (1) 急冷法を用いるため、その微細な結晶粒を配向することができず、究極的には等方性磁石しか得られなかった。(2) 製法上たかだか 200 μm 厚の薄帯しか得られず、実用永久磁石形状への適用には一層の工程を必要とする問題点があった。

著者らは合金系として希土類-Fe 2 元系に必ずしも固執せず、希土類-Fe-X 3 元合金系にまで対象をひろげ、製法としては予め実用性を鑑み当初より粉末冶金的製法を採用することとし、研究室の熱心な討議と精力的な開発実験に取組んだ。それまでに希土類-鉄-X 合金系の磁気的性質、結晶構造等に関する論文は数えるほどしかなく、著者らは 1000 チャージを越える溶解合金試料について磁气的、金相的調査を実施した。幸いにも、Nd-Fe-B 3 元系合金からなる永久磁石を見出したのである。またその基本組成相が従来の希土類コバルト合金の六方晶 (SmCo_5) や菱面晶 ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) とまったく異なる新規な正方晶構造を有することも確認した。

1982 年に基本発明を出願し、1983 年 6 月新磁石「NEOMAX」の開発を新聞発表した。この情報は日本のみならず世界中を駆けめぐり、大きな反響を呼んだ。1983

年 10 月日本金属学会秋期講演大会(秋田)で処女講演を行い⁽⁴⁾、その英訳講演を同年 11 月米国 MMM Conf. (ビッツバーグ)で行い、学術的意義からも称賛された。1984 年 3 月この講演は J.A.P. vol.55 に記載された⁽⁵⁾。最近の米国科学情報誌「カレント・コンテンツ」によると、物理部門での本論文の引用件数は世界第 6 位であることが示され⁽⁶⁾、昔からの磁石日本を再現したものといえよう。これに先立ち、1985 年米国物理学会においても既述の Koon, Croat, Herbst と共に著者らの一人佐川と一緒に New Material 賞を受賞している。また佐川は 1984 年第 1 回大阪科学賞を受賞していることを付言しておく。

以下に「NEOMAX」開発の基盤となった合金系基礎検討を中心に説明し、次に現在市場に出まわっている「NEOMAX」磁石の種類と特徴について概述する。

2. 合金系基礎検討

Nd-Fe-B 磁石の優れた磁気特性に起因する主相は、 $a=0.880 \text{ nm}$, $c=1.221 \text{ nm}$ の正方晶構造を有し、キュリー点 T_C 586 K を有する ASTM カードにない全く新しい強磁性 3 元化合物であることを見出した⁽⁴⁾。この化合物の化学量論比が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ であり、(001), (002) の Nd, B を含む層の間の Fe のみからなる積層構造は通常の bcc や fcc と異なりむしろ Fe-Cr 合金等にみられる σ 相と酷似していることも明らかにされた。著者らは $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (R: 希土類) 化合物が Y を含み Pm を除く Ce~Yb に到る希土類元素で形成されることを確認し、さらに R=Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm について世界で初めて単結晶作製に成功し、これらを用いて 4.2 K から T_C までの広い温度範囲の磁気的性質を調べ、極めて信頼性の高いデータを得ることができた⁽⁷⁾。表 1 に示すように、磁気モーメントは軽希土類と Fe では平行、重希土類と Fe では反平行に結合していること、その中で $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が 4.2 K から 420 K まで最も大きいモーメントを有すること、さらに $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のモーメントから算出すると鉄 1 原子当り平均 $2.23 \mu_B$ となり、純鉄とほとんど同じほど大きい値を有すること、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のモーメントの差から算出すると、Nd 1 原子当り平均 $3.20 \mu_B$ となり Nd の自由イオンに近い大きい値を有すること等明らかにすることが出来た。一方、異方性磁界 $\mu_0 H_A$ の測定結果から、重希土 Tb, Dy 系で高い異方性磁界を有し、これら元素を含む磁石を作製した場合に保磁力を高めうるという指針も得られた。一例として、Nd の 10% を Dy で置換した永久磁石の減磁曲線を図 1 に示す⁽⁸⁾。なお R=Sm, Er, Tm ではスチーブンズ因子が正の値であるため、

* 住友特殊金属株式会社

1) 技術開発部副主任部員 2) 勤務部 3) 技術開発部

4) 技術開発部主任部員

Development of Super-High Performance Rare-Earth Magnets "NEOMAX"; H. Yamamoto, Y. Matsuura, S. Hirose, S. Fujimura, M. Sagawa (Sumitomo Special Metals Co., Ltd)

1987 年 1 月 31 日受理

表1 種々の $R_2Fe_{14}B$ 単結晶の格子定数と磁気的性質.

Lattice constants			D_s		$I(T)$		$M_s(\mu_B/f.u.)$		$M_R(\mu_B)$	gJ	T	$\mu_0 H_s(T)$	
R	a(nm)	c(nm)	(Mg/m ³)	4.2 K	300 K	4.2 K	300 K				(K)	4.2 K	300 K
Y	0.876	1.200	7.00	1.59	1.41	31.4	27.8	0	0		571	1.2	2.0
Ce	0.875	1.210	7.69	1.47	1.17	29.4	23.9	...	0		422	3.0	3.0
Pr	0.881	1.227	7.49	1.84	1.56	37.6	31.9	3.1	3.2		569	32.0	8.7
Nd	0.881	1.221	7.58	1.85	1.60	37.7	32.5	3.2	3.3		586	...	6.7
Sm	0.882	1.194	7.82	1.67	1.52	33.3	30.2	1.0	0.7		620	...	...
Gd	0.874	1.194	8.06	0.915	0.893	17.9	17.5	6.7	7.0		659	1.6	2.5
Tb	0.877	1.205	7.96	0.664	0.703	13.2	14.0	9.1	9.0		620	30.6	22.0
Dy	0.876	1.199	8.07	0.573	0.712	11.3	14.0	10.1	10.0		598	16.7	15.0
Ho	0.875	1.199	8.12	0.569	0.807	11.2	15.9	10.1	10.0		573	...	7.5
Er	0.875	1.199	8.16	0.655	0.899	12.9	17.7	9.3	9.0		551	...	...
Tm	0.874	1.194	8.23	0.925	1.15	18.1	22.6	6.7	7.0		549	...	...

図1 $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ および $Nd_{13.5}Dy_{1.5}Fe_{77}B_8$ 焼結磁石の減磁曲線.

c 面内異方性を有し、永久磁石として適さないことも明らかになった。キュリー点 T_C はドゥ・ジャンヌ因子に比例して変化し、 $Gd_2Fe_{14}B$ で最大の 659 K となる。実用的にはさらに T_C を上げて磁石の温度特性を改良させたい用途もあり、著者らは $Nd_2(Fe, TM)_{14}B$ 化合物(TM = Co, Ni, Cu, V, Al, Mn, Cr)の磁気的性質と金属組織を調べた結果、全量 TM にて Fe を置換できるのは Co のみ、Cu, V はほとんど置換できないこと、 T_C については Co は急増、Ni は微増、一方 Mn, Cr は反強磁性結合するため急激に低下すること等を明らかにした⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。この結果に基づき Fe の 10 ないし 20 原子% を Co で置換し残留磁束密度 B_r の温度係数 α を改良した永久磁石を表 2 に示す⁽⁸⁾。

「NEOMAX」磁石は工業的には粉末冶金的に製造されるため金相的検討も不可欠であった。著者らは Nd-Fe-B 状態図を明らかにするため、永久磁石製造上関連する組成域 B 量 35 原子% 以下の範囲について 150 チャージを越える溶解合金試料の金属組織を調査することにより、まずこの組成域での液相反応および液相投影図を決定することができた⁽¹¹⁾。この膨大な合金の金相調査から、焼結工程では 98 質量%Nd 組成の Nd-rich 相が液相となり理論密度の 98% 以上の高密度化が計れること、焼結磁石の相構成は $Nd_2Fe_{14}B$ 主相、Nd-rich 相およ

表2 Co を含有した温度特性改良型焼結磁石.

	Br(T)	Hci(kA/m)	(BH)max(kJ/m ³)	Tc(K)	α (ppm/K)
$Nd_{15}Fe_{77}B_8$	1.23	960	290	585	-1230
$Nd_{15}(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{77}B_8$	1.23	800	290	671	-850
$Nd_{15}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{77}B_8$	1.21	820	260	740	-740

び化学量論比 $Nd_2Fe_7B_6$ (この値はその後 c 軸方向に長周期構造をもつインコメンシュレートな $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ であることが明らかにされた⁽¹²⁾)の 3 相からなること、焼結後熱処理を 900 K 近傍で行なうと焼結後の保磁力 H_{CI} をさらに 450 kA/m も向上できることが明らかとなった。また焼結磁石の結晶粒界近傍の詳細な電顕観察を実施した結果⁽¹³⁾、熱処理によるこの磁石の保磁力向上のメカニズムは平滑かつけじめの良い結晶粒界の形成による粒内への磁壁の進入がおさえられるためと推察できるまでに到り、工業的永久磁石材料の特性向上ならびに保磁力のメカニズム解明のために大きな指針が得られたと考える。

これら磁气的、金相的基礎検討の結果、Sm-Co 磁石では夢のまた夢であった以下の記録的エネルギー積を有する Nd-Fe-B 磁石を実験室レベルで得ることに成功している⁽¹⁴⁾。

$$B_r = 1.46 \text{ T}, H_{CI} = 736 \text{ kA/m}, \\ (BH)_{\max} = 405 \text{ kJ/m}^3 (50.6 \text{ MGOe})$$

勿論、これら膨大な研究は展開するにつれて、一企業の一研究室ではとても間に合わず、学界の権威者である(慶大)近角、(東北大)山本、平林、立木、中川、(京大)中村、(岡大)山田諸先生方に種々な面でご指導、ご援助を賜ったこともつけ加えておきたい。この学界援助も国内に留らず、(米)Strnat, Wallace, (仏)Givord, (奥)Kirchmayr, Kronmüller, Fidler 等との共同研究も行なった。

3. 工業製品「NEOMAX」の種類と特徴

「NEOMAX」は約 33 質量%Nd-66 質量%Fe-1 質量%B を主成分とし、以下の 4 つの大きな特徴を有する。

(1) $(BH)_{\max}$ の値が常温において従来のいかなる永久磁石よりも高い。

(2) Sm-Co 磁石の密度 (8.5 Mg/m³) に比較して 13% (7.4 Mg/m³) と小さいため、電子機器の小型、軽量化の要請に適合している。

(3) Sm-Co 磁石に比較して、曲げ強度 2.0 倍、引張り強度 1.8 倍を有し、加工、組立てがかなり容易である。

(4) Sm よりも 6 (モナザイト鉱石)~26 (バストネサイト鉱石)倍も資源的に豊富な Nd を主成分とし、かつ Co をほとんど含有しないので原料供給に対する不安がない。

表 3 各種永久磁石の磁気特性と物理的性質.

	磁 気 特 性				物 理 的 性 質			
	残留磁束密度 Br	保 磁 力 H _{cB}	H _{cI}	最大エネルギー積 (BH) _{max}	大 Br の 温度係数 α	比 重	曲げ強さ	熱膨張係数
	T	kA/m	kA/m	kJ/m ³	ppm/K	Mg/m ³	N/m ²	10 ⁻⁶ /K
Nd-Fe-B 磁 石	1.25	910	1030	290	-1200	7.4	24.5	$\frac{3.4}{-4.8}$
希土類コバルト磁石	1.12	530	550	240	-300	8.4	11.8	13
フェライト磁石	0.44	220	230	37	-1800	5.0	12.7	$\frac{13}{8.1}$
アルニコ磁石	1.15	130	130	88	-200	7.3		11
鉄・クロム コバルト磁石	1.40	51	52	48	-300	7.7		12

表 4 「NEOMAX」特性一覧表.

材 質 Materials	単 位 Unit	NEOMAX 37	NEOMAX 33	NEOMAX 35H	NEOMAX 32H	NEOMAX 30SH
残留磁束密度 Residual Flux Density	T	Nom. 1.24	1.17	1.21	1.16	1.12
		Min. 1.20	1.13	1.17	1.12	1.08
保 磁 力 Coercivity	μobHc	Nom. 1.18	1.11	1.16	1.11	1.07
		Min. 1.13	1.06	1.11	1.06	1.02
最大エネルギー積 Maximum Energy Product (BH) _{max}	kJ/m ³	Nom. 296	264	280	256	240
		Min. 280	248	264	240	224
最適動作点 Optimum Operating Point	B/H	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
リコイル透磁率 Recoil Permeability	μ _{rec}	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
着磁に必要な磁化力 Magnetizing Force μoHs	T	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Br の温度係数 (20~140°C) Temp.Coeff. of Br	ppm/K	-1200	-1200	-1200	-1200	-1100
μoiHc の温度係数 (20~140°C) Temp. Coeff. of μoiHc	ppm/K	-6000	-6000	-5800	-5800	-5500

材 質 Materials	単 位 Unit	NEOMAX 27SH	NEOMAX 35	NEOMAX 30	NEOMAX 30H	NEOMAX 27H
残留磁束密度 Residual Flux Density	T	Nom. 1.06	1.21	1.12	1.12	1.06
		Min. 1.02	1.17	1.08	1.08	1.02
保 磁 力 Coercivity	μobHc	Nom. 1.01	1.15	1.05	1.07	1.01
		Min. 0.96	1.10	1.00	1.02	0.96
最大エネルギー積 Maximum Energy Product (BH) _{max}	kJ/m ³	Nom. 216	280	240	240	216
		Min. 200	264	224	224	200
最適動作点 Optimum Operating Point	B/H	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
リコイル透磁率 Recoil Permeability	μ _{rec}	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
着磁に必要な磁化力 Magnetizing Force μoHs	T	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Br の温度係数 (20~140°C) Temp.Coeff. of Br	ppm/K	-1100	-1100	-1100	-1100	-1100
μoiHc の温度係数 (20~140°C) Temp. Coeff. of μoiHc	ppm/K	-5500	-6000	-6000	-5800	-5800

表 3 に従来の代表的永久磁石と共に「NEOMAX」の磁気特性と物理的性質を対比して示した。「NEOMAX」を 1983 年に新聞発表以降も著者らは上述合金基礎検討を含む製品開発を推進してきた結果、当初 4 種類の「NEOMAX」から表 4 に示すようなそれぞれ特徴を有する 10 種類の新しい「NEOMAX」を世に送り出すことができた。高(BH)_{max}を有する 37 材質、高(BH)_{max}、高 H_{CI}を併せもつ 35 H 材質、H_{CI} ≥ 1,680 kA/m(21 kOe)の超高 H_{CI}を有する 30 SH 材質等々である。「NEOMAX」は Co を用いず Fe 主体の合金系のため耐腐食性の向上が開発当初から希求されていた。著者らは 35,30 H 材質を開発することにより「NEOMAX」の耐腐食性に関する信頼性をきわめて向上させることも成功した。

熱的信頼性に関しても、先ず常温での 10,000 h を越える長期間測定をすべての材質について実施した結果、磁束減磁率は従来の Sm₂Co₁₇系実用磁石の 1/2 以下の低い値であることを確認し、十分実用磁石たり得ることを示した。高温使用時の熱的安定性を 20~160°C の範囲で測定し、各材質の使用上限温度を明らかにした。この中で、30 SH 材質はパーミアンス P_c=1 の寸法比のとき、160°C 使用時の減磁率は 1.5% と極めて小さい。

4. 量産実績と将来性

「NEOMAX」は各種 OA 機器、FA 機器、音響機器等従来の Sm-Co 磁石が使われているほとんどの用途に代替できるのみならず、新しい用途としてコンピュータ用磁気ヘッドの駆動用ボイスコイルモータ(VCM)や医療用用途として MRI(Magnetic Resonance Imaging)用均一磁界発生装置があげられる。MRI用磁石として 1 台あたり 1~2 ton という大量の「NEOMAX」磁石を使った均一磁界発生装置も有限要素法を駆使した計算手法を用いて開発することができた。

最近、中国に新しい希土類鉱床が発見された。埋蔵量は地球上の総量の約 80% をしめる 3,600 万 ton (希土類酸化物換算)と推定され、しかもその鉱石は従来の希土類鉱石とかなり異なり特に Nd と Tb, Dy 等の重希土類元素を多く含んでいるといわれている⁽¹⁵⁾。資源的にはほとんど問題なくなったものと考えられる。

「NEOMAX」磁石のますます激増する需要に答えるため、著者らも一層の新材料開発、新製造プロセス開発、用途開発等に邁進して行く所存である。この新しい研究成果は後述するごとく多くの特許出願で裏付けされており、その一部は第 44 回注目発明に選定された(特開昭 59-4008 号)。最近、最初の特許公告も公布され、同業各社にも実施権を供与して、この新しい磁石のますますの展開を期待している。

5. 特 許

国内; 公開約 100 件(内公告 1 件)

海外; EPC, カナダ公開 13 件, USA 登録 2 件

文 献

- (1) A.E.Clark : Appl. Phys. Lett., 23(1973), 642.
- (2) たとえば, J.J.Croat : Appl. Phys. Lett., 39(1981), 357.
- (3) たとえば, N.C.Koon and B.N.Das : Appl. Phys. Lett., 39(1981), 840.
- (4) 佐川真人, 藤村節夫, 戸川雅夫, 山本日登志, 松浦 裕 : 日本金属学会講演概要, (1983・10 月), p. 551.
- (5) M.Sagawa, S.Fujimura, N.Togawa, H.Yamamoto and Y.Matsuura : J. Appl. Phys., 55(1984), 2083.
- (6) 「カレント・コンテンツ」: Institute for Scientific Information (米), vol.18(1987).
- (7) S.Hirosawa, Y.Matsuura, H.Yamamoto, S.Fujimura and M.Sagawa : J. Appl. Phys., 59(1986), 873.
- (8) M.Sagawa, S.Fujimura, H.Yamamoto, Y.Matsuura and K.Hiraga : IEEE Trans. Magn., MAG - 20(1984), 1584.
- (9) Y.Matsuura, S.Hirosawa, H.Yamamoto, S.Fujimura and M.Sagawa : Appl. Phys. Lett., 46(1985), 308.
- (10) 佐川真人, 広沢 哲, 山本日登志, 松浦 裕, 藤村節夫 : 固体物理, 21(1986), 37.
- (11) Y.Matsuura, S.Hirosawa, H.Yamamoto, S.Fujimura, M.Sagawa and K.Osamura : J. J. Appl. Phys., 24 (1985), L635.
- (12) D.Givord, J.M.Moreau and P.Tenaud : Solid State Commun., 55(1985), 303.
- (13) K.Hiraga, M.Hirabayashi, M.Sagawa and Y.Matsuura : J. J. Appl. Phys., 24(1985), L30.
- (14) 山本日登志 : 昭和 60 年電気学会関西支部連合大会講演集, (1985), p. S5.
- (15) たとえば, 中村繁夫 : 工業レアメタル, アルム出版, (1986), p.71.