

希土類磁石および磁性材料に関する研究: これから何をすべきか

広沢 哲

(国立研究開発法人 物質・材料研究機構)

Research on rare earth permanent magnets and magnetic materials: What shall we do from now?

Satoshi Hiroswawa

(National Institute for Materials Science)

はじめに

著者はこれまでにいくつかの希土類系磁性材料の研究に携わり、特に希土類磁石については、産学のキャリアを通して多くの共同研究者に支えられつつ、約40年の長きに亘って研究開発に携わり続けている。本稿では希土類磁石を中心として、研究の変遷とこれからの展望についての私見を述べる。ネオジム磁石の保磁力発現機構の理解の変遷と今後の材料開発の方向、および、ナノコンポジット磁石や1-12系に代表される高鉄濃度組成の希土類化合物を用いた磁石開発の変遷と今後の材料開発の方向について、元素戦略磁性材料研究拠点(ESICMM)での基礎研究で得られた新しい知見を軸に議論する。

Nd-Fe-B 磁石の研究開発の変遷とこれから

保磁力メカニズム理解と研究開発指針の変遷および展望

Nd-Fe-B 異方性磁石は佐川真人による発明と住友特殊金属(当時)による製品化の後、著者の本分野での仕事は、磁気特性の改善の余地がどこにあるかを見出すための、システムティックな研究から始まった¹⁾。著者らが作製した単結晶試料を用いた困難方向の磁化曲線は Yamada らによる結晶場係数の決定に用いられ、 $R_2Fe_{14}B$ 化合物の磁性のシステムティックスが明快に説明された²⁾。最大の弱点である保磁力(H_{cj})の温度依存性を理解するため、保磁力と異方性磁界($2\Delta E_A/Js$ を用いた。 ΔE_A は異方性エネルギー)、自発磁化間の関係を実験的に整理し、当時は非強磁性とみなした粒界部分の厚み数 nm の層に磁壁がトラップされると考えたり³⁾、 $H_{cj} = c H_A - NM_s$ の形に整理した場合の係数 c と N が温度に依存しないとして、 H_{cj} と M_s 、 H_A の温度依存性の測定から、係数 c と N が結晶粒径や添加元素によるどのように変化するかを調べたりしたが⁴⁾、電子顕微鏡などによる微細組織の解析が決定的に不足していたため、整理までにとどまった。

当初から今世紀始めまでは、著者らは主相粒子が厚さ数 nm の非強磁性の Nd リッチ粒界相によって被覆され、主相間の強磁性結合が遮断されていると考えていたので、保磁力機構は主相粒子表面の欠陥層から逆磁区核が主相に侵入する過程に支配されると考えて⁵⁾、高性能化のためにはこの欠陥層の正体を突き止めて欠陥の無い主相を実現することが重要と考えていた。しかし、NIMS の宝野らがアトムプローブによる Nd-Fe-B 磁石の組織解析技術を開発し、Nd-Fe-B 系微細結晶磁石(2007年から共同研究)の粒界組成、さらに、焼結磁石についても粒界相の組成を明らかにし⁶⁾、その磁性が室温以上250°C程度までは強磁性であることが2014年までに、独立した三つの測定によって明確になった⁷⁻⁹⁾。また、原子解像度の組織解析により、材料内部の主相表面には nm サイズの欠陥層は存在しないことも次第に明らかにされた^{10,11)}。さらに、文部科学省委託事業「元素戦略プロジェクト〈研究拠点形成型〉」の永久磁石分野の拠点、「元素戦略磁性材料研究拠点」

(ESICMM)(代表: 広沢)において、東京大学の宮下らが推進している原子スピンモデルを用いた有限温度の磁化反転過程の理論研究で熱揺らぎ効果の計算が進み、表面層では主相表面の希土類元素の磁気異方性が内部よりも大きく減衰することから、保磁力に影響を与えるためには、磁壁幅以上の厚みに亘って結晶表面層の希土類種を制御する必要があることも明らかになった¹²⁾。現在では、Nd-Fe-B 磁石の保磁力は、研削加工などで生じた構造欠陥で発生した逆磁区の磁壁が、磁壁幅程度の厚みを持つ結晶粒界相でピン止めされた状態から熱活性化過程で外れる過程によって支配されていると理解されている。今後の材料開発では、この粒界相の磁性(すなわち組成)と、界面近傍の主相表面の磁性(組成)の制御が中心的課題となろう。

希少希土類元素使用量削減のためのプロセス開発の変遷と展望

重希土類(Tb, Dy)を使って保磁力を高める手法は、当初から元素の希少性、および、それらがもたらす磁化の低下という観点から、安易な解決策とみなされ、重希土類を使わない保磁力改善方法が模索されてい

た。著者らは硼化物生成元素 Mo の添加で組織微細化による保磁力向上効果が得られ、焼結磁石で Dy の添加量が削減できることを示したが¹²⁾、微細な結晶粒子が得られるストリップキャスト法が開発されて、添加元素による磁化低下を伴う組織微細化手法の必要性はなくなった。微細な材料組織にしてから粒界組成の制御により高保磁力化を狙う手法として、HDDR 磁石への低融点 Nd-Cu 合金を用いた浸透処理が、前述の共同研究（産学連携型の元素戦略プロジェクト、2007-2011 年度）のなかで NIMS の Sepehri-Amin らによって見出され¹³⁾、その後、熱間塑性加工磁石に低融点希土類合金を拡散浸透させて粒界近傍の組成を制御する手法として継続的に進化している（例えば 14)）。また、焼結磁石でも結晶粒界近傍の数 nm オーダーの局所的な元素配置の制御が焦点になっている（例えば 15)。速度論も含めた多元系での熱力学的情報の蓄積が組織制御の新たな指針を導く鍵となる。

高 Fe 濃度化合物磁石の研究開発の変遷とこれから

省希土類型の磁石材料はポスト Nd-Fe-B 磁石開発の重要な方向性であり、著者らは Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B 系等方性ナノコンポジット磁石の開発を進めた¹⁶⁾。同時期に、希土類-鉄族遷移金属間化合物で最も希土類量が少ない ThMn₁₂ 型 (1-12 型) に着目して Nd 系で開発を試みたが^{17, 18)}、魅力的な性能を持つ材料にはできなかった。ESICMM では、1-12 型について理論計算で磁性を予測し、磁化の低下をもたらす Ti 等の安定化元素を抜いた物質を NIMS のチームが薄膜プロセスで合成して、極めて高い性能限界を明確にした¹⁹⁾。低融点希土類合金による粒界拡散手法が新しいアプローチであり、薄膜では 0.8T の保磁力が発現した²⁰⁾。薄膜合成時に B を加えると明瞭な粒子間粒界相が形成され、1.2T の保磁力が発現した²¹⁾。安定化元素を含む合金では、相平衡が変化して不要な化合物が生成するなどの困難があり、粒界相で主相を均一に囲む組織の生成には熱平衡に関するより詳細な研究が必要である。多成分希土類磁石合金の熱平衡に関する研究は ESICMM が当初から地道に続けている活動であり、これまでに状態図計算用データベースを蓄積している²²⁾。これをさらに拡充し、相平衡に新たな可能性を見出すことが、1-12 型磁石の実現を目指す研究開発のひとつの方向であろう。

参考文献

- 1) S. Hirosawa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, H. Yamauchi, J. Appl. Phys. 59, 873 (1986).
- 2) M. Yamada, H. Kato, H. Yamamoto, Y. Nakagawa, Phys. Rev. B 38, 620 (1988).
- 3) S. Hirosawa, K. Tokuhara, Y. Matsuura, et al., J. Magn. Magn. Mater. 61, 363 (1986).
- 4) M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, Y. Matsuura, Jpn. J. Appl. Phys. 785 (1987).
- 5) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima, K. Hono, Acta Mater. 60, 819 (2012).
- 6) D. Givord, M. Rossignol, V.M.T.S. Barthem, J. Magn. Magn. Mater. 258-259, 1 (2003).
- 7) Y. Murakami, T. Tanigaki, T.T. Sasaki et al., Acta Mater. 71, 370 (2014).
- 8) T. Kohashi, K. Motai, T. Nishiuchi, S. Hirosawa, Appl. Phys. Lett. 104, 232408 (2014).
- 9) T. Nakamura, A. Yasui, Y. Kotani et al., Appl. Phys. Lett. 105, 202404 (2014).
- 10) M. Itakura, N. Watanabe, M. Nishida, T. Daido, S. Matsumura, Jpn. J. Appl. Phys. 52, 050201 (2013).
- 11) T.T. Sasaki, T. Ohkubo, K. Hono, Acta Mater. 115, 256 (2016).
- 12) S. Hirosawa, S. Mino, H. Tomizawa, J. Appl. Phys. 69, 5844 (1991).
- 13) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirosawa, K. Hono, Scr. Mater. 63, 1124 (2010).
- 14) J. Li, L. Liu, H. Sepehri-Amin et al., Acta Mater. 161, 171 (2018).
- 15) T.-H. Kim, T.T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Takada, A. Kato, Y. Kaneko, K. Hono, Acta Mater. 172 (2019) 139.
- 16) 著者らの研究開発のまとめは例えば、S. Hirosawa, Trans. Magn. Soc. Japan, 4, 101 (2004).
- 17) 例えば、特開平 6-20816
- 18) H. Sum, T. Tomida, S. Hirosawa, J. Appl. Phys. 81, 328 (1997).
- 19) Y. Hirayama, Y.K. Takahashi, S. Hirosawa, K. Hono, Scr. Mater. 95, 70 (2015); *ibid.* 138, 62 (2017).
- 20) D. Ogawa, X.D. Xu, Y.K. Takahashi, T. Ohkubo, S. Hirosawa, K. Hono, Scr. Mater. 164, 140 (2019).
- 21) H. Sepehri-Amin, Y. Tamazawa, M. Kambayashi, et al. Acta Mater. 194, 337 (2020).
- 22) 現在は ESICMM および、NIMS 磁石パートナーシップの参加者に対して状態図計算サービスを実施。