

氏名 三嶋千里
 授与学位 博士(工学)
 学位授与年月日 平成24年9月25日
 学位授与の根拠法規 学位規則第4条第1項
 研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科(博士課程) 知能デバイス材料学専攻
 学位論文題目 d(dynamic)-HDDR法によるNd-Fe-B系異方性磁石粉末の磁気特性と応用
 指導教員 東北大学教授 杉本 諭
 論文審査委員 主査 東北大学教授 杉本 諭 東北大学教授 高梨 弘毅
 東北大学教授 今野 豊彦

論文内容要旨

第1章 序論

永久磁石は、電子・電気機器の小型・軽量化や高効率エネルギー利用には欠かせない重要な工業材料で、特にモータの主要部に使用される。Nd-Fe-B系異方性磁石粉末を樹脂で結合した異方性ボンド磁石は、フェライト系焼結磁石より高い磁気特性を有することから、家電・車載用の小型モータの軽量・高性能化、さらに最近ではボンド磁石の設計自由度を利用して、高効率モータの高性能化も検討されている。

これまでNd-Fe-B系異方性磁石粉末の作製方法として、多くのアイデアが提出された。しかしながら、いずれも実用化することはなかった。その中でも、HDDR法(図1 Hydrogenation Disproportionation Desorption Recombination)はコスト・磁気特性の面から、もっとも優れた方法で、不均化($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NdH}_2 + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$: 吸水素工程)・再結合($\text{NdH}_2 + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{H}_2$: 脱水素工程)反応によって、結晶粒を $0.3\mu\text{m}$ に微細化かつ異方性化することが可能な技術である[1]。しか

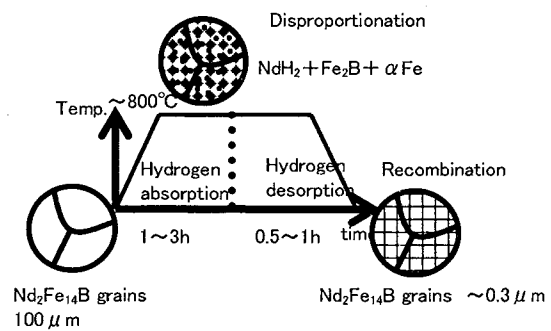


図1 HDDR処理の模式図

しながら、異方性化のために多量(17%)のCo添加が必要、さらに耐熱性が悪いなどの問題点がある。本研究の目的は、HDDR法を使用して、これまで困難であった、高Brを有するCoフリー異方性磁石粉末を開発、さらに耐熱性を改善するための高保磁力磁粉を開発、さらに最近のDyの価格高騰をうけ、DyやGaを使用しない低コスト高保磁力を有する異方性磁石粉末を開発して、異方性磁石粉末の実用化を行うとともに、リング形状の異方性ボンド磁石の薄肉化を検討しDCブラシモータの小型設計を行う。上記目的を達成するために、本研究のアイデアは、これまでほとんど注目されてこなかった水素圧力に注目して実験を行った。

第2章 実験方法

HDDR法は、不均化・再結合反応にともなう発熱・吸熱がおこる。さらに、水素吸収にともなう水素圧力の変動が

おこる。そこで、基礎実験を行なうにあたって、温度・水素圧力を一定に制御する特別な炉の作製をおこなった。その結果、反応による温度制御は±5°Cに、水素圧力変動は±1kPaに制御することが可能になった。

第3章 磁石粉末の磁気特性と水素圧力の関係

図2にNd-Fe-B三元系合金、およびNd-Fe-Co-Ga-B合金系のBrにおよぼす吸水素圧力の影響について示す。三元系合金の場合、20kPaで異方性磁石粉末、100kPaでは等方性磁石粉末になる。一方、Nd-Fe-Co-Ga-B合金系の場合、100kPaで異方性磁石粉末になる。

これまで、HDDR法では吸水素圧力は100kPaで実験を行ってきた。そのため、三元系合金は等方性磁石粉末、三元系合金にCo等の元素を添加することで異方性化すると信じられてきた[2]。しかし、本研究から、水素圧力を低圧力側にすることで三元系合金でも異方性化することがわかった。この結果は、Co等の元素は異方化の発現元素ではなく、HDDR処理条件を変更する元素であることを示している[3]。

以上の結果は、水素圧力すなわち反応速度が異方化に重要なパラメータであることを示している。

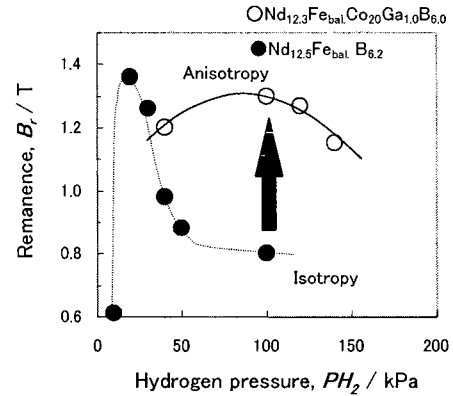


図2 HDDR法によるCoの効果とHDDR法による水素圧力の効果

第4章 d-HDDR法による高い磁気特性を有する異方性磁石粉末の研究

従来のHDDR法は、水素雰囲気(100kPa)と真空雰囲気下に、Nd-Fe-B系合金を暴露して組織の変態を行う平衡論的方法である(図1)。しかし、この方法は反応速度が意図的に制御されていないため、磁気特性はきわめて不安定である。そこで、4つのステップからなるd(dynamic)-HDDR法を開発した。この方法は、ステップ1でHD粉碎による活性化処理、ステップ2で温度・圧力・時間を制御して不均化反応速度を制御する。さらにステップ3で温度・圧力・時間を制御して再結合反応を制御する、最後に残留水素を排出するステップ4からなる方法である。

CoフリーのNd_{12.5}Fe_{bal}Ga_{0.3}Nb_{0.2}B_{6.2}合金系を使ってd-HDDR処理の各ステップの処理条件を最適化した結果、(BH)_{max}で342kJ/m³、Brで1.38T、保磁力で1122kA/mの優れた磁気特性が得られた。

さらに、同合金系の水素圧力-温度(PH₂-T)曲線(図3)から異方性と等方性領域を調べた結果、異方性が得られる領域は非常に狭く、不均化・再結合両反応の臨界圧力近傍に存在することがわかった[4]。

さらに、上記ステップの組織観察を行うとともに、異方性の発現メカニズムについても考察した。その結果、図3の異方性領域では、ラメラ構造の初期状態のFe相にほう素が固溶するこ

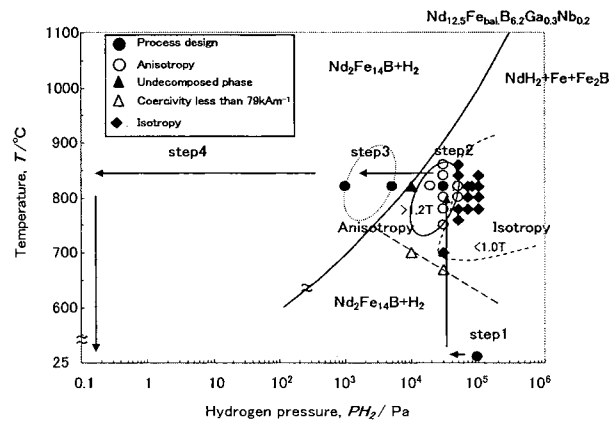


図3 d-HDDR反応の模式図と異方性・等方性特性領域

とで、歪を緩和する形でFe (B) (Fe相にほう素が固溶した相) およびFe₂B相が異方化のメモリとして機能するという仮説を提唱した。すなわち、異方性は準安定なエネルギー状態で実現する特異な現象と考えられる。

第5章 Dy 拡散処理法による高い耐熱性を有する異方性磁石粉末の研究

d-HDDR 処理法を用いて、Co 無添加の異方性磁石粉末の開発に成功した。しかし、問題は耐熱性が低いことである。150°Cでは、およそ20%もの大きなフラックス減磁がおこる。現在、この問題を解決する唯一の方法は、保磁力を向上させることである。しかしながら、HDDR 処理の場合、一般に焼結磁石で行われているNdをDyで置換して保磁力を向上させる方法は、NdH₂とDyH₂との間に解離圧力差が存在するため、反応速度を制御することが難しい。そこで、本研究はDyの新しい添加方法であるDy拡散処理を開発した。

その結果を図4に示す。Dy拡散処理することで、高いBrと高い保磁力の両立に成功し、かつ耐熱性も改善することがわかった。さらに、X線回折を用いて格子定数を測定した結果、DyはNdと置換して存在するのではなく磁粉表面、あるいはNdリッチ粒界相に存在する可能性を指摘した。

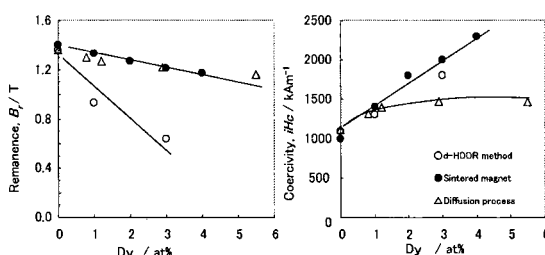


図4 磁気特性に及ぼすDy添加量の影響

第6章 粒界拡散処理法による低コスト異方性磁石粉末の研究

第4章、第5章からCoフリー異方性磁石粉末とDy拡散処理法により実用的な磁石粉末の開発に成功した。しかし、最近のDy価格高騰を受け、さらに低コスト化が求められている。そのため、本研究では、以下のアイデアでDyフリー異方性磁石粉末の検討をおこなった。最初に、Nd₂Fe₁₄B相の化学量論組成に近いNd_{12.0}Fe_{bal.}Nb_{0.2}B_{6.5}組成合金を使用してd-HDDR処理を行う。次に、Nd-X (X: Cu, Al)を粒界拡散処理して、粒界相を形成させる。その結果、高い保磁力が得られると考えた。

図5は、拡散原料である、Nd_xCu_{100-x}およびNd_xAl_{100-x}合金の組成を変化させたときの、磁気特性におよぼす影響を示した。Nd量が80—90wt%の時に、高い保磁力と高いBrが得られることがわかった。この組成は、Nd-Cuの状態図から共晶組成近傍であることがわかった[5]。さらに、NdとCuAlを複合して、Nd₈₀Cu₁₀Al₁₀を粒界拡散処理することで、Dy拡散処理と同等の保磁力1400kA/m、Brとして1.32Tの値が得られることがわかった。

粒界拡散処理前後のSEM・TEM組織観察を行った結果、d-HDDR処理後の組織には、Ndリッチ相が観察されず、結晶粒が直接接触しているのに対して、Nd₈₀Cu₁₀Al₁₀を6wt%拡散処理後の粒界近傍には、Ndリッチ相が観察された。この

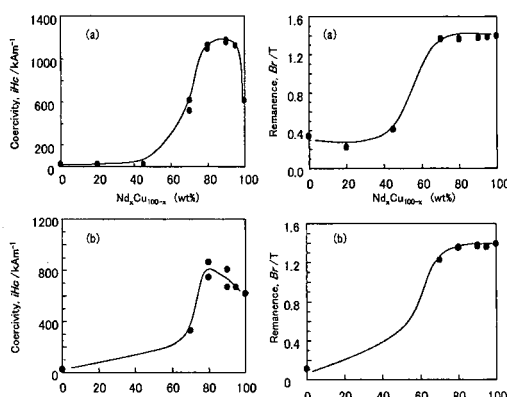


図5 磁気特性におよぼすNd-Cu(a)、Nd-Al(b)組成の影響

粒界相は、非晶質相で2~4nmの幅をもつことがわかった。Cuは粒界相に濃縮する、Alに対しては、キュリー点の測定から粒内および粒界に存在する。以上の結果から、Nd リッチ粒界相が結晶粒間の磁気的な相互作用を分断することで保磁力が向上したのではないかと考えられる。

第7章 異方性ボンド磁石の車載用小型モータへの応用

リング形状のNd系異方性ボンド磁石を使用することで、フェライト系焼結磁石を使用した車載用小型DCモータの50%軽量化にこれまでに成功している[6]。一方、さらに小型化・低コスト化が求められる。そのためには、磁粉の使用量を少なくすることが重要で、従来のリング磁石の肉厚1.5mmを1.0mm以下に薄肉化することが重要である。しかしながら、薄肉化することは金型と磁粉との摩擦により、磁粉の配向が困難となり、Brの低下がおおる。本研究は、コンパウンドに潤滑剤を添加して、金型との摩擦を低減すると同時に、低圧成形においても高密度を確保することが可能になった。その結果、肉厚1.0mmのリング磁石に成功した。

さらに、このリング磁石を用いて、小型モータの設計を行った結果、従来にフェライト焼結磁石を用いたモータに比べ、70%もの軽量化に成功した。

第8章 結論

Nd-Fe-B系異方性ボンド磁石は、今後Nd-Fe-B系焼結磁石、フェライト系焼結磁石とならんで重要な工業材料になっていくものと予想される。本研究は異方性ボンド磁石を実用化するために、異方性磁石粉末の基礎・実用・応用の多面から研究を行ったものである。第3章では、磁気特性、特にBrと水素圧力の関係を明確にした。第4章では、第3章の結果を受けて、反応速度を制御した新しいd-HDDR法を提案し、Coフリーの異方性磁石粉末の開発に成功した。第5章では、Dy拡散処理法を開発し、高Brと高保磁力の両立に成功し、耐熱性が向上した。第6章では、NdCuAlの粒界拡散処理によって、粒界相を形成させることでDyフリーの高保磁力異方性磁石粉末の開発に成功した。さらに、第7章では、Dyフリー異方性磁石粉末を使用して、薄肉化リングボンド磁石に成功し、フェライト焼結磁石を用いた従来の小型DCモータの70%軽量化に成功した。

参考文献

- [1] T. Takeshita: J. Alloys and Compounds 231 (1995)51.
- [2] 広沢 哲, 富澤浩之: J. Magn. Soc. Jpn. 21 (1997)160.
- [3] S. Sugimoto, O. Gutfleisch, I. R. Harris: J. Alloys and Compounds 260 (1997) 284.
- [4] S. Sugimoto, et al.: J. Alloys and Compounds 293 (1999)862.
- [5] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirose, K. Hono: Scripta Materialia 63 (2010)1124.
- [6] Y. Honkura: Proc. 19th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Beijing, China (2006)231.

論文審査結果の要旨

Nd-Fe-B 系合金の発明以来、多くの研究者によって Nd-Fe-B 系異方性ボンド磁石粉末の研究はなされてきたが、これまで性能・コストなどの面から実用化、量産化は難しいとされていた。その中において HDDR 法は、低コストで異方性粉末ができることから注目されてきた。しかしながら、その異方性化には多量の Co の添加が必要であり、得られた磁石の磁気特性も低く、耐熱性も低いなどの問題点があった。さらに、最近の Dy 価格の高騰によって Dy フリーによる高保磁力化も強く要望されるようになってきた。本研究では、Nd-Fe-B 系異方性磁石粉末の実用化を目指し、これらの問題点を解決するための基礎・実用・応用的な観点からの研究を行った。本論文は、それらの研究成果をまとめたものであり、全編 8 章からなる。

第 1 章は、序論であり本研究の背景と目的を述べている。

第 2 章は、実験方法について述べている。特に、Nd-Fe-B 系合金と水素との反応速度を制御するために作製した、水素圧力と温度を自動制御できる水素熱処理炉について述べている。

第 3 章は、本研究の基礎となる Nd-Fe-B 系磁石粉末の異方性化と吸水素圧力との関係を述べている。吸水素圧力が低い場合には異方性、高い場合には等方性磁粉となることを明らかにし、従来研究者間で意見の相違があった矛盾点を解決した。さらに、Co 添加は HDDR 処理条件（吸水素圧力）を変更させる元素であることも明らかにした。

第 4 章は、Co フリーの異方性磁石粉末の合金設計と反応速度制御に基づいた d(dynamic)-HDDR 法の提案について述べている。特に微量元素として Ga と Nb を複合化した合金系と d-HDDR 法の各処理条件を最適化することで、最大エネルギー積(BH)_{max} が 342 kJ/m³、残留磁束密度 Br が 1.38 T、保磁力 iH_c が 1122 kA/m という高い磁気特性を実現した。さらに異方性を示す試料は、HDDR 現象における不均化状態と再結合状態の臨界の圧力-温度曲線 (P-T 曲線) 近傍の水素圧と温度で処理した試料のみであることから、異方性化は不均化/再結合状態間遷移過程において特異なバリエーション選択が生じるような準安定エネルギー状態の存在を仮定すると説明できる現象であるという仮説も提唱した。

第 5 章は、Dy 拡散処理を開発し、高保磁力の異方性 Nd-Fe-B 系磁石粉末を実現している。DyHx を 3wt% とし d-HDDR 後の異方性磁石粉末に拡散処理することで、 $iH_c=1431$ kA/m、 $B_r=1.25$ T なる磁気特性と 150℃ 大気中でのフラックス減磁率が小さく十分な耐熱性を有した異方性磁石粉末を得ることに成功した。

第 6 章は、Dy フリーの異方性 Nd-Fe-B 系磁石粉末の開発について検討している。まず、Nd-Fe-B 系磁石の主相である Nd₂Fe₁₄B 相の化学量論組成に近い低 Nd 組成合金を用いて d-HDDR 処理を行い、高 Br を有する異方性磁石粉末を作製した。この試料は微細結晶粒から構成されているが、粒界に Nd リッチ相が存在しないため保磁力は低い。しかし、この試料粉末に対して Nd-Cu-Al 合金を 6wt% 粒界拡散処理することにより、Nd リッチ粒界相を形成させ 1400 kA/m の高い保磁力を得ることに成功している。さらに TEM 観察によって、Nd リッチ粒界相は非晶質であり、Cu は粒界相に、Al は粒界および粒内に存在することも明らかにしている。

第 7 章は、d-HDDR 処理によって作製した Nd-Fe-B 系磁石粉末を用い、薄肉リング磁石形成のための潤滑剤の効果について検討している。その結果、肉厚が 1.0 mm 以下のリング磁石の成形を可能とし、さらに DC ブラシモータの 70 % 小型化に成功している。

第 8 章は、本論文を総括した結論である。

以上要するに本研究は、反応速度に基づいた d-HDDR 法、さらに独自の発想による粒界拡散処理法などを開発し、これまで困難であった実用化レベルの Nd-Fe-B 系異方性磁石粉末の開発に世界で初めて成功した。これらの成果は、Nd-Fe-B 系異方性磁石粉末のさらなる高性能化に向けて重要な知見を与えるだけでなく、本系異方性ボンド磁石の可能性を大きく広げるものであり、知能デバイス材料学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。