

# 硬質磁性材料の最近の進歩

解説

日 口

章\*

## Recent Developments on the Hard Magnetic Materials

Akira HIGUCHI

### 1. はじめに

20 世紀のはじめから硬質磁性材料（別名：永久磁石）は工業材料の仲間入りをするとともにその磁石特性の絶え間ない改善が試みられ、その都度新しい組成の材料が開発され、また淘汰されて今日に至っている。図 1 はこの進歩の状況を磁石特性の主要な指標である最大磁気エネルギー積  $(BH)_{max}$  について展望したものである。1 世紀の間に 50 倍の特性改善が行われ、しかもこの改善がほぼ年平均 4% の伸び率で進んできたことは他の機能材料においても例の少ないこととして特筆されよう。

このような硬質磁性材料の特性向上は当然その用途の拡大につながり、身近なスピーカー、電子レンジ、腕時計、VTR はもちろんのこと、自転車、自動車、航空機さらに原子力、レーザー、MRI 診断へと枚挙にいとま

のないほどになっている。

わが国における硬質磁性材料の生産は 1970 年代の Co 危機以来その王座はアルニコ磁石からフェライト磁石にとって代われ、日本電子材料工業会の予測では 1988 年約 10 万 t、約 1000 億円の市場となっている。1970 年代後半より小型高性能化の市場動向に迎合するように希土類磁石の開発・生産が進められた。SmCo<sub>5</sub> 系材料をスタート台にして、わが国では 1979 年 50 t、1985 年 450 t と重量比率では年平均 45% という高い伸び率で増加した。全世界では 1983 年の統計で 550 t の生産で、このうちわが国は 51% 283 t となっている。しかしながら、希土類資源としての存在量がそれほど豊富でない Sm のみに頼っていると、ここ数年で希土類磁石の生産の頭打ちという状態がくるのではないかと心配された。1982 年住友特殊金属(株)の佐川らの若手研究

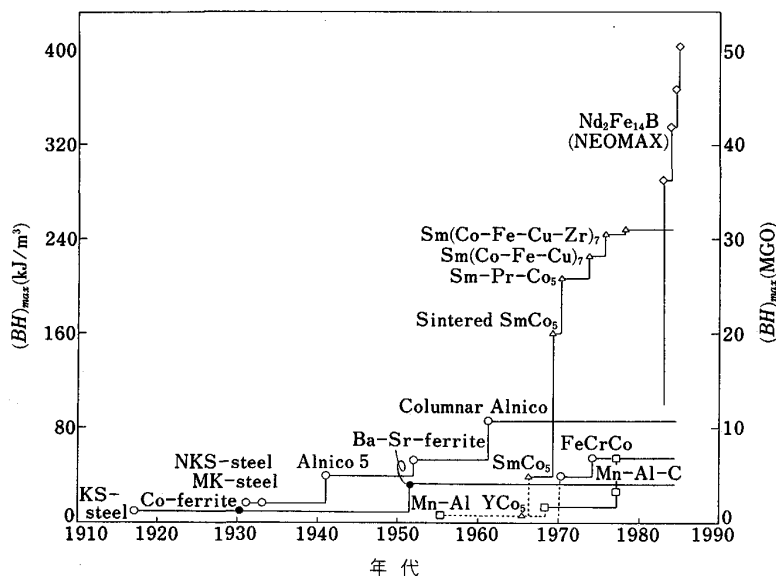


図 1 硬質磁性材料の進歩

昭和 63 年 10 月 31 日受付 (Received Oct. 31, 1988) (依頼解説)

\* 住友特殊金属(株)常務取締役・技師長 工博 (Sumitomo Special Metals C., Ltd., 2-15-17 Egawa Shimamoto-cho Mishima 618)

Key words : metallic new materials ; rare-earth permanent magnets ; intermetallic compounds ; crystal structure ; physical properties ; powder metallurgy.

グループが基礎研究から具体的な生産開発まで行つて Nd-Fe-B 系焼結磁石が誕生した<sup>1)</sup>。米国 GM 社でもほぼ同時期に同一組成系での溶湯急冷ボンド磁石の成功もあり<sup>2)</sup>、Sm も Co も使用しない希土類磁石の出現は 1983 年時点で多くの関心と呼んだ。

本稿は 1987 年 6 月日本鉄鋼協会第 12・13 回白石記念講座に筆者が講演したものを基にして、以下理想的な硬質磁性材料と 3d 遷移金属と 4f 遷移金属との金属間化合物磁石に焦点を合わせて解説する。

## 2. 磁気エネルギー

一般にその磁石特性を利用する面から見ると、いずれの硬質磁性材料もその周囲の所定空間に磁界を発生・付与する目的に使用されるので磁気エネルギー源として働くわけである。いま、磁束を  $\Phi$  (Wb)、起磁力を  $F$  (A)、磁束密度を  $B$  ( $T = Wb/m^2$ )、磁界の強さを  $H$  (A/m)、断面積を  $A$  ( $m^2$ )、長さを  $L$  (m) とすると

$$\Phi = B \times A \dots\dots\dots(1)$$

$$F = H \times L \dots\dots\dots(2)$$

の二つの式が成立つ。これら 2 式を掛け合わせると磁気エネルギー  $E$  (J) は式(3)のごとく表される。

$$E = \Phi \times F / 2$$

$$= (B \times H) \times (A \times L) / 2$$

$$= (B \times H) \times V / 2 \dots\dots\dots(3)$$

ここで、 $V$  は体積を示す。いま、硬質磁性材料部分には “magnet”，所定空間部分には “gap” という接尾語をつけて、この磁気エネルギーの釣合いを考えると

$$E_{magnet} \geq E_{gap} \dots\dots\dots(4)$$

となる。すなわち、式(4)において  $E_{gap}$  を大きくするには硬質磁性材料の単位体積当たりのエネルギー積 ( $B \times H$ ) ができるだけ大きくすることが望まれる。ある一つの硬質磁性材料を選びだすと、その材料を飽和磁化させた後減磁界を印加したときの、その材料の  $B$ - $H$  減磁曲線 ( $B$ - $H$  磁化曲線の第 2 (または 4) 象限) における  $B$  と  $H$  の最大積を最大磁気エネルギー積  $(BH)_{max}$  ( $J/m^3$ ) という。

硬質磁性材料はその用途に応じて、この  $(BH)_{max}$  という評価尺度に代わつて、リコイル最大磁気エネルギー積 ( $e_{recoil, max} \doteq (BH)_{max} (1 + \mu_{rec} \cdot \mu_0 H_{cB} / B_r) / 4$ )、またはトータル最大磁気エネルギー積 ( $e_{total, max} \doteq J_r \times H_{cJ}$ ) が採用されることがある。しかし、一般的には  $(BH)_{max}$  のみで硬質磁性材料の優劣を論じる評価尺度として一義的にとりあげられる。

硬質磁性材料が保有する磁気エネルギーはエネルギーそのものとしては電気や熱のエネルギーに比べるとさほど大きなものではない。一例として  $(BH)_{max} = 35$  MGO =  $238.7$  kJ/ $m^3$  の Nd-Fe-B 系焼結磁石を  $1$   $m^3$ 、重量にして  $7.4$  t を使用しても、正味の磁気エネルギーは  $119.4$  kJ =  $0.033$  kWh =  $28.6$  kcal という程度であ

る。これは硬質磁性材料が、その直流励磁電源を使用する必要がない、銅線コイルと電磁軟鉄鉄芯との磁気回路構成体の代替物として開発されてきたことに起因しよう。

## 3. 最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$

さて、できるだけ  $(BH)_{max}$  の大きい硬質磁性材料を得る材料条件を考えてみよう。材料の磁気分極を  $J$  ( $= \mu_0 M$ , T) とすると、一般には

$$B = J + \mu_0 H \dots\dots\dots(5)$$

となる。ここで、材料の磁気分極は現在物理学上では否定されており、磁化の強さ  $M$  (A/m) のみしか認められていないが、古典的な考えの下で使用するものとする。

硬質磁性材料はその動作が主として  $B$ - $H$  履歴曲線の第 2 (または 4) 象限で、その特性が論じられるので、負の  $H$  を正值にとる、すなわち  $H$  を減磁界の強さとする

$$B = J - \mu_0 H \dots\dots\dots(6)$$

したがつて、式(6)の両辺に  $H$  を掛けて

$$BH = JH - \mu_0 H^2 \dots\dots\dots(7)$$

なる磁気エネルギー積の式が得られる。ここで、 $J$  も  $H$  の関数とみて式(7)を  $H$  について微分し、 $(BH)_{max}$  の条件を求めると式(8)のごとくなる。

$$(BH)_{max} = J_r^2 \{ 1 - (J' / \mu_0) / [\mu_0 \cdot \{ 2 - (J' / \mu_0) \}] \} \dots\dots\dots(8)$$

すなわち、図 2 に示すように、 $J_r$  ( $\doteq J_S$ ) ができるだけ大きい材料で、 $J' = 0$  となる  $J$ - $H$  減磁曲線を有することがその材料の  $(BH)_{max}$  を最大にするために望まれる条件となる。

しかしながら、これらの条件は肝心の保磁力について何も規定していない。硬質磁性材料という名前からしても、ここで、磁気的な硬さにふれておかねばならない。機械的な硬さは変形に対する抵抗性ということで kgf/ $m^2$  という単位で示されるが、磁気的な硬さは減磁界に対する抵抗性で単位も A/m となり、全く異なる次元のものである。磁気的な硬さを保磁力と呼ぶが、最大飽和履歴曲線において  $B$  が 0 となる減磁界の強さを  $B$ -

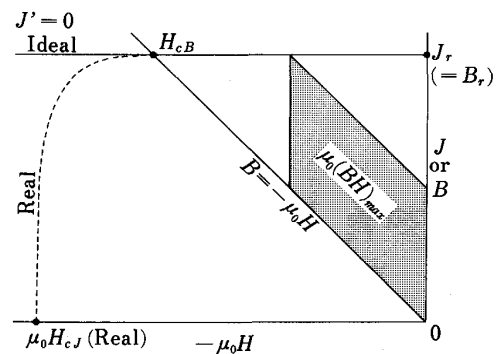


図 2 理想的硬質磁性材料の  $J$ - $\mu_0 H$  減磁曲線

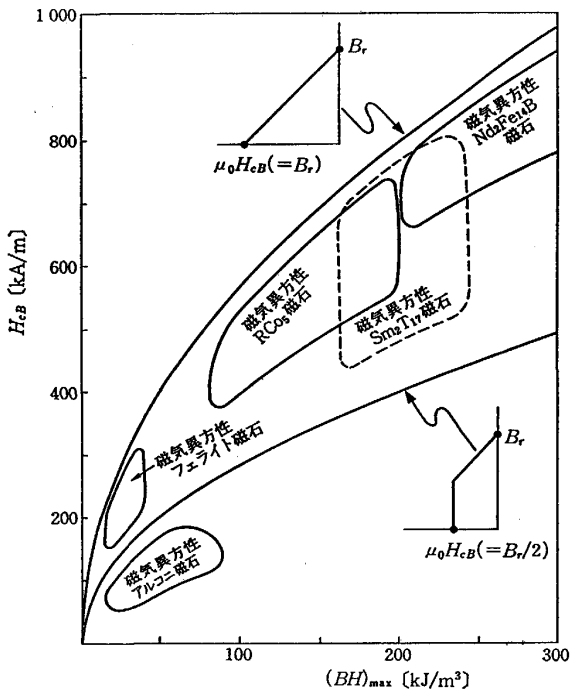


図3 理想的硬質磁性材料と実用磁石材料との関係

保磁力 ( $H_{cB}$ ),  $J$  が 0 となる減磁界の強さを  $J$ -保磁力 ( $H_{cJ}$ ) と区別して用いられる。

既述の式(8)で,  $H_{cB} = B_r / \mu_0$  としたものを理想的な硬質磁性材料と呼ぼう。当然のことながら,  $B_r = \mu_0 H_{cB} = 2\sqrt{\mu_0 (BH)_{max}}$  と書き直される。図3に示したように, フェライト磁石や希土類磁石は  $\mu_0 H_{cB} / [2\sqrt{\mu_0 (BH)_{max}}]$  の値が 0.5~1.0 の間に入っており, 理想的な硬質磁性材料に近いことが理解されよう。

#### 4. 保 磁 力

理論的な保磁力 ( $H_{cJ, theo.}$ ) は硬質磁性材料の単結晶を用いて, その磁化曲線上において磁化容易軸方向と困難軸方向との磁化エネルギー積の差すなわち磁気異方性エネルギーから求められる。

$$K = J_s \times H_a / 2 \dots\dots\dots (9)$$

$$H_{cJ, theo.} = 2K / J_s \dots\dots\dots (10)$$

ここで,  $K$  は結晶磁気異方性定数 ( $J/m^3$ ),  $J_s$  は飽和磁気分極,  $H_a$  は困難軸方向に磁化を飽和させるのに必要な磁界の強さである。後述する各種希土類磁石もこの  $K$  値の大きいことで, 実用化が計られてきたが, 実際に得られる  $H_{cJ}$  とは普通1桁くらい異なっている。

最近では, 硬質磁性材料の内部において, 一種の反磁界エネルギー ( $N \cdot J^2 / 2$ ) を想定し,

$$K = (N \cdot J^2 / 2) + (J \cdot H_{cJ} / 2) \dots\dots\dots (11)$$

というエネルギー方程式より

$$H_{cJ} = (2K / J_s) - NJ_s \dots\dots\dots (12)$$

が得られ, 実験的にもうまく説明されることがわかった。ただし, 実験値と定量的な一致を得るには, 実効的な  $K$  の値が材料固有の値の数割程度の部分が存在すると仮定しなければならない<sup>3)</sup>。今後, この磁氣的に「軟らかい」部分および内部反磁界と硬質磁性材料の組織との

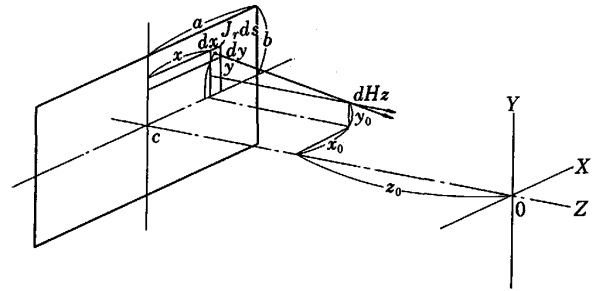


図4(a) 角柱磁石の磁極端面からの磁界寄与

		端 面										Z 軸
		71.5	78.7	83.6	86.5	88.3	89.4	90.2	90.6	90.9	91.1	91.1
側 面	46.5	77.4	83.2	86.4	88.2	89.4	90.1	90.6	90.9	91.1	91.1	91.1
	46.5	76.2	82.8	86.2	88.2	89.3	90.1	90.6	90.9	91.1	91.1	91.1
	46.5	75.1	82.5	86.1	88.1	89.3	90.1	90.6	90.9	91.0	91.1	91.1
	46.5	74.1	82.2	86.0	88.0	89.3	90.0	90.5	90.9	91.0	91.0	91.1
	46.5	73.3	81.9	85.9	88.0	89.2	90.0	90.5	90.8	91.0	91.0	91.1
	46.5	72.5	81.7	85.7	87.9	89.2	90.0	90.5	90.8	91.0	91.0	91.1
	46.5	72.0	81.5	85.7	87.9	89.2	90.0	90.5	90.8	91.0	91.0	91.0
	46.5	71.6	81.4	85.7	87.9	89.2	90.0	90.5	90.8	91.0	91.0	91.0
	46.5	71.3	81.3	85.6	87.9	89.2	90.0	90.5	90.8	91.0	91.0	91.0
	46.5	71.3	81.3	85.6	87.9	89.2	90.0	90.5	90.8	91.0	91.0	91.0

(原点)

図4(b)  $c/a=0.1$  の角柱磁石の内部磁界 ( $\mu_0 H_z / J_r, \%$ )

		端 面										Z 軸
		50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1
側 面	11.0	12.0	12.9	13.8	14.6	15.2	15.8	16.2	16.5	16.7	16.8	16.8
	5.2	5.4	5.6	5.8	6.0	6.2	6.3	6.4	6.5	6.5	6.5	6.5
	2.9	3.0	3.1	3.1	3.2	3.2	3.2	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

(原点)

図4(c)  $c/a=10$  の角柱磁石の内部磁界 ( $\mu_0 H_z / J_r, \%$ )

関連性が明らかにされていくものと思われる。

見方を変えて、硬質磁性材料の直方体を取りあげ、その磁極面に  $J_r$  なる残留磁気分極を仮定すると、その外部はもちろん、その内部にも  $J_r$  による磁界が発生する。内部では  $B$  線と  $H$  線は逆向きとなるが、その方向は必ずしも一致していない。もし、一致しているとすればポテンシャル方程式で解くことができる。

$$dH = (J_r / 4\pi\mu_0) \cdot (ds \cdot \cos \theta / r^2) \\ = (J_r / 4\pi\mu_0) \{ dx \cdot dy \cdot z / \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \} \dots (13)$$

いま、一辺  $2a$ 、他辺  $2b$  なる磁極面で、長さ  $2c$  なる直方体磁石を考え、その磁石内部の中央を原点にとると式(13)は次のごとくなる。(図4(a)参照)

$$\mu_0 H / J_r = (1 / 4\pi) \sum \tan^{-1} \{ (a \pm x)(b \pm y) / (c \pm z) \cdot \\ \sqrt{(a \pm x)^2 + (b \pm y)^2 + (c \pm z)^2} \} \dots (14)$$

式(14)において、 $a = b$  と正方体にして簡単化すると、 $c/a$  の違いによる内部減磁界の様子は図4(b)および(c)に示されるようになる。 $c/a = 10$  では  $c$  軸方向に垂直に、 $c/a = 0.1$  では  $c$  軸方向に平行に等磁界面が現れる。

アルニコ磁石などは図4(c)により Elongated single domain particle で説明されうるし、フェライト磁石や希土類磁石は図3(b)のような扁平な Single domain particle の集合体で説明されることになろう。扁平粒子の集合体の場合には粒子間に存在する粒界層の影響が無視しえなくなることも理解されよう。さらに現象的には磁化曲線上におけるふるまいの上で Nucleation 型 (SmCo<sub>5</sub> 焼結磁石, Nd-Fe-B 系焼結磁石) と Pinning 型 (Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>, Nd-Fe-B 系溶湯急冷ボンド磁石) の二つのタイプに分類されている。Domain の動きを Pin 止めする粒界相の解明は  $H_{cJ}$  の理論値へのよりいつそうの接近に役立つものと期待されている。

## 5. 硬質磁性材料の評価尺度

硬質磁性材料も工業材料の一つとして仲間入りしたからには当然経済的な価格が問題点になつてくる。しかし、需要量により、用途により、仕上程度により硬質磁性材料は単純に ¥/g という単価で評価しえないのが本来である。なお、鉄鋼では ¥/t という単価が普通であるが、百万円 (M¥)/t という形にすれば ¥/g と同じ桁数の数字を使えることになる。残念ながら、硬質磁性材料でも通念的には ¥/g が材料選択の一尺度として用いられている。ここではこれに代わつてより妥当性のある材料相互間の評価尺度についてふれておきたい。

既述のごとく、エネルギーを保有する材料として硬質磁性材料を考えるのであれば、少なくともその材料が保有する磁気エネルギー当たりのコストがとりあげなければならない。すなわち

$$\text{¥/J} = \text{¥/kg} \times \text{kg/m}^3 \div \text{J/m}^3$$

$$= (\text{重量当たりの単価}) \times (\text{比重}) \div (\text{磁気エネルギー積}) \dots (15)$$

いま、 $A$  および  $B$  という二つの硬質磁性材料を取りあげ、それらの ¥/J が等しいと仮定すると式(16)が得られる。

$$(\text{¥/kg})_B / (\text{¥/kg})_A \\ = [(J/\text{m}^3)_B / (J/\text{m}^3)_A] \times [(kg/\text{m}^3)_A / (kg/\text{m}^3)_B] \dots (16)$$

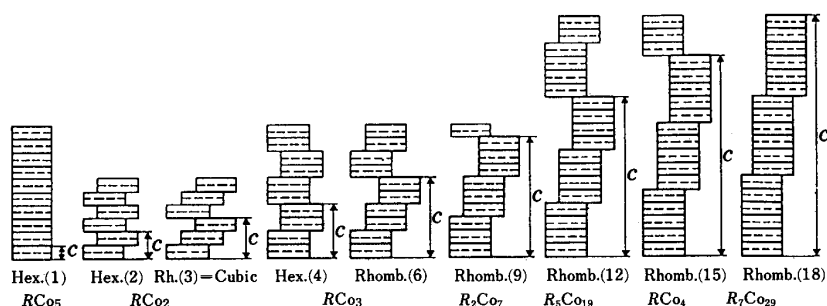
$A$  として SmCo<sub>5</sub> 磁石、アルニコ磁石、フェライト磁石という各種硬質磁性材料を取り、 $B$  として Nd-Fe-B 系焼結磁石をとると、式(16)の値は Nd-Fe-B 系焼結磁石/SmCo<sub>5</sub> 磁石  $\approx 2$ 、Nd-Fe-B 系焼結磁石/アルニコ磁石  $\approx 6$ 、さらに Nd-Fe-B 系焼結磁石/フェライト磁石  $\approx 6$  となる。これはある用途の Nd-Fe-B 系焼結磁石は  $(BH)_{max}$  点で動作する時 SmCo<sub>5</sub> 磁石に比して2倍、アルニコ磁石やフェライト磁石に比して6倍の ¥/g で磁気エネルギー当たりのコストが同一になることを示している。

## 6. RCo<sub>5</sub> 型永久磁石

3d 遷移金属  $T$  ( $= \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) と 4f 遷移金属 (希土類金属)  $R$  ( $= \text{La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$ ) とは種々な組成比の金属間化合物を形成する。とくに、 $RT_2$  laves 相と  $RT_5$  相との間には  $(5n+4)/(n+2)$  なる関係式で金属間化合物が存在することが知られている。すなわち、 $n=0$  で  $RT_2$  (fcc),  $n=1$  で  $RT_3$ ,  $n=2$  で  $R_2T_7$ ,  $n=3$  で  $R_5T_{19}$ ,  $n=4$  で  $RT_4$ ,  $n=\infty$  で  $RT_5$  (Hex.) となる。これは  $RT_2$  単位胞が  $R_2T$  と  $T_3$  で fcc 的に積層され、 $RT_5$  単位胞が  $RT_2$  と  $T_3$  で Hex. 的に積層され、その中間  $0 < n < \infty$  では両者の積層周期により Rhombohedral (時には Hex.) 積層構造を呈することになる。これらの積層構造のなりたちを図5に示した。

高い結晶磁気異方性定数を期待するには fcc という対称性の高い立方晶より、六方晶の方が好都合であり  $RT_5$  単位胞が有望となる。剛体球モデルではこの場合に  $c/a = \sqrt{2/3} = 0.816$  となるが、一般に  $RT_5$  では  $c/a < 0.816$  となつている。 $RT_5$  は  $T = \text{Co}$  のときに非常に大きな磁気異方性を有する<sup>4)</sup>。見方を変えると、純 Co はその Hex. 構造をわずか 700 K 程度までしか維持しえないものが、RCo<sub>5</sub> にしてやることにより 1200 K 以上の高温まで Co の Hex. 構造が安定化されたともいえる。

Gd より軽希土では  $R$  の磁気モーメントは  $T$  の磁気モーメントと平行に結合し、Gd より重希土では  $R$  の磁気モーメントは  $T$  の磁気モーメントと逆平行に結合することも知られている。したがって、RCo<sub>5</sub> 相による硬質磁性材料を考えると、 $J_s$  が高いことが一義的に要求



( )は単位格子の積層回数  
 図5 R-Co系金属間化合物の積層構造

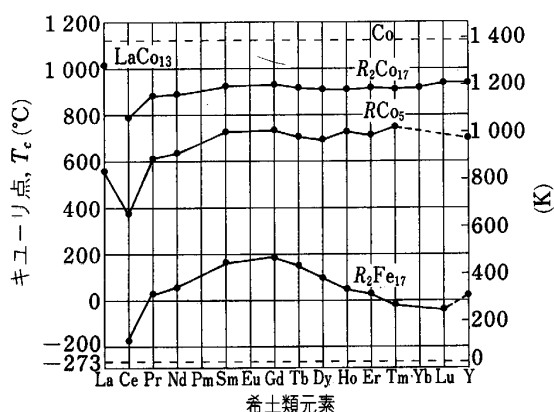


図6 R-Co または R-Fe 系金属間化合物のキュリー点

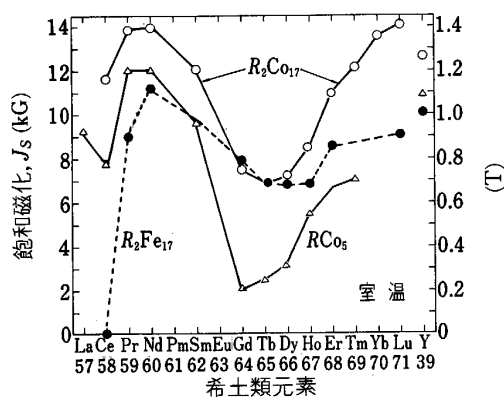


図7 R-Co または R-Fe 系金属間化合物の室温飽和磁化

されるため、Rは軽希土となる。R-Co および R-Fe 系金属間化合物のキュリー点と室温における  $J_S$  について、それぞれ図6および7に示した。

軽希土は重希土に比べてその存在量が豊富であるという資源的な事情も好都合で、永久磁石特性の秀れた  $\text{SmCo}_5$  が代表的なものであるが、Smの一部をMM(ミッシュ・メタル)、Ce, Pr, Ndなどに置換して  $(BH)_{max} = 120 \sim 225 \text{ kJ/m}^3$  の硬質磁性材料となっている。基本的な  $\text{RCo}_5$  金属間化合物の磁性をまとめて表

表1  $\text{RCo}_5$  金属間化合物の磁性

金属間化合物	$\text{YCo}_5$	$\text{CeCo}_5$	$\text{PrCo}_5$	$\text{SmCo}_5$
飽和磁化 $J_S(\text{T})$	1.06	0.87	1.12	0.95
結晶磁気異方性定数 $K(\text{MJ/m}^3)$	5.5	~7.3	~8.0	~9.5
異方性磁界 $\mu_0 H_a(\text{T})^*$	12.9	~21.0	~18.0	~25.0
キュリー温度 $T_c(^{\circ}\text{C})$	700	464	639	747
最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}(\text{kJ/m}^3)^{**}$	224	150	249	179

\* :  $\mu_0 H_a$  は  $\mu_0 H = 2K/J_S$  から計算された  $\mu_0 H_{cJ}$  の上限  
 \*\* : 100% 充填として理論的  $(BH)_{max}$  の上限

1に示した。

しかし、Smは軽希土中では存在量はそれほど多いものではなく、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  資源としては年間200t程度で、その開発の当初から資源問題を抱えていた。

### 7. $\text{Sm}_2\text{T}_{17}$ 型永久磁石

$\text{SmCo}_5$  より Co-rich 側にはもう一つの金属間化合物として  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  Rhombohedral 相がある。これも  $\text{SmCo}_5$  に近い結晶磁気異方性定数を有してはいるものの  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  のみでは磁石特性が得られず、また、 $\text{Sm}_2(\text{CoX})_{17} = 2 \times \text{SmCo}_5\text{X}_{3.5}$  とみなされるので、 $\text{X}_{3.5}$  分だけ Co 以外の非戦略物質の添加が可能となる。こうして工業化が第2世代の希土類磁石として精力的に開発が進められた。XとしてはMn, CrあるいはFe, Ni, Cuの置換、さらにTi, Zr, Hfなどの添加で  $260 \text{ kJ/m}^3$  に及ぶ  $(BH)_{max}$  磁石の工業化が可能となつた<sup>5)</sup>。

$\text{R}_2\text{T}_{17}$  相は Sm より軽希土側では  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (Rh.), Sm より重希土側で  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  (Hex.) となる。筆者らはさらに Sm において、その高温相として  $\text{TbCu}_7$  相 (Hex.,  $c/a > 0.816$ ) が存在することを確認した<sup>6)</sup>。この  $\text{RT}_7$  相は  $\text{RT}_5$  単位胞の Rの一部がランダムに  $\text{T}_2$  なるダムベル・ペアに置換されたもので、 $\text{RT}_5$  相と類似の Hex. 構造であるが、 $c/a$  が異なっている。 $\text{RT}_5$  と比較した  $\text{R}_2\text{T}_{17}$  の結晶構造を図8に示した。また、 $\text{R}_2\text{T}_{17}$  金属間化合物の構造とキュリー点を表2に示した。

$\text{Sm}_2\text{T}_{17}$  型永久磁石は  $\text{RCo}_5$  型永久磁石と同様に焼結によって作られるが、焼結後溶体化処理、急冷、時効処理という複雑な熱処理を施さねばならない。この結果と

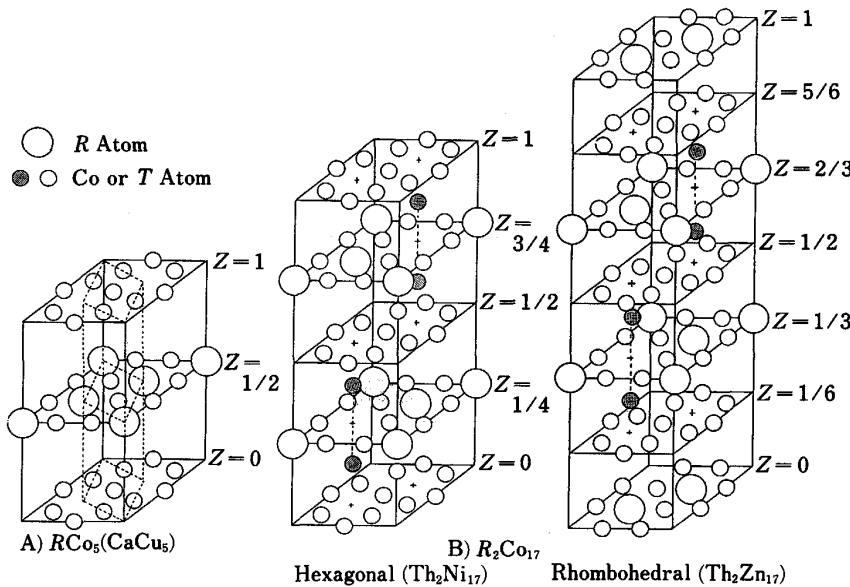


図 8 1-5 型および 2-17 型金属間化合物の結晶構造

表 2  $R_2Co_{17}$ ,  $R_2Fe_{17}$ ,  $R_2Ni_{17}$  金属間化合物の構造とキューリ点

元素	結晶構造						キューリ点 $T_c$ (°C)		
	$R_2Co_{17}$		$R_2Fe_{17}$		$R_2Ni_{17}$		$R_2Co_{17}$	$R_2Fe_{17}$	$R_2Ni_{17}$
	Hex.	Rhom.	Hex.	Rhom.	Hex.	Rhom.			
Ce		+		+			805	-35	
Pr		+		+			904	10	
Nd		+		+			884	54	
Sm		+		+	+		922	95	-87
Gd		+		+	+		945	203	-77
Tb	+		+		+		912	135	-95
Dy	+		+		+		893	98	-104
Ho	+		+		+		904	52	-111
Er	+		+		+		911	32	-103
Tm	+		+		+		908	2	-121
Yb	+		+		+			7	
Lu	+		+		+		923	-5	
Y	+		+		+		913	51	-113

表 3  $R-T$  系金属間化合物の X 線回折線の関係

$T$ fcc	$T$ hcp	$RT_2$ fcc	$RT_5/RT_7$ Hex.	$R_2T_{17}$ Rhomb.
$a=5/\sqrt{2}$	$a=5/2$ $c/a=2\sqrt{2}/3$	$a=5\sqrt{2}$	$a=5$ $c/a=2\sqrt{2}/3$	$a=5\sqrt{3}$ $c/a=\sqrt{2}$
			100—110	110—003
			111—001	201
			200	022
			101—113	014
				121
				212
			220—110	300
				204
				105
			100—200	220
			311—111	303
				124
				025/311
			111—002	006
				132
			101—201	223
				215/041
			102—116	402
200		400		

して、その電子顕微鏡組織はコヒーレントな微細析出組織を呈する。今日この微細組織に対する説明としては、 $RT_7$  相の Disorder  $\rightarrow$  Order 変態、その後  $7 \times RT_7 = 2 \times R_2T_{17} + 3 \times RT_5$  という分解反応によって生じるものとされている<sup>6)</sup>。参考のためにそれら関係諸相の X 線回折線指数の関係を表 3、 $RT_7$  相のコヒーレント分解を示す 2 次元モデルを図 9 および 10 に示した。

### 8. $R_2Fe_{14}B$ 型永久磁石

$RT_5$  型や  $R_2T_{17}$  型永久磁石では基本格子の  $c/a$  はいずれにしても 1 より小さかった。Sm 以外の軽希土で  $c > a$  なる結晶格子の探索、Co 以外の 3d 遷移元素とく

に Fe は Hex. 構造が安定しないので、別の結晶構造さがしが夢の磁石への Breakthrough として期待された。また、 $R-T$  2 元系状態図を整理すると (この一部を図 11 に示したが)、軽希土  $\rightarrow$  重希土、 $Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni$  となるにしたがつて包晶  $\rightarrow$  共晶反応で  $RT_5$  や  $R_2T_{17}$  が生成する。しかも、軽希土-Fe 2 元系では広い範囲にわたって包晶反応の影響をうけて、初晶 Fe の生成を抑えることが難しくなっている。

1971 年、米国の A. E. CLARK はスパッタリングより得た  $TbFe_2$  膜が 4.2 K で  $236 \text{ kJ/m}^3$  の  $(BH)_{max}$  を有することを報告した<sup>7)</sup>。さらに、CLARK はスパッタ後 573 ~ 773 K で熱処理をすると室温で  $56 \text{ kJ/m}^3$  の  $(BH)_{max}$  を示すことも見出した<sup>8)</sup>。1980 年、GM 社の J. J. CROAT らはアモルファスリボンを作製するのと類似の

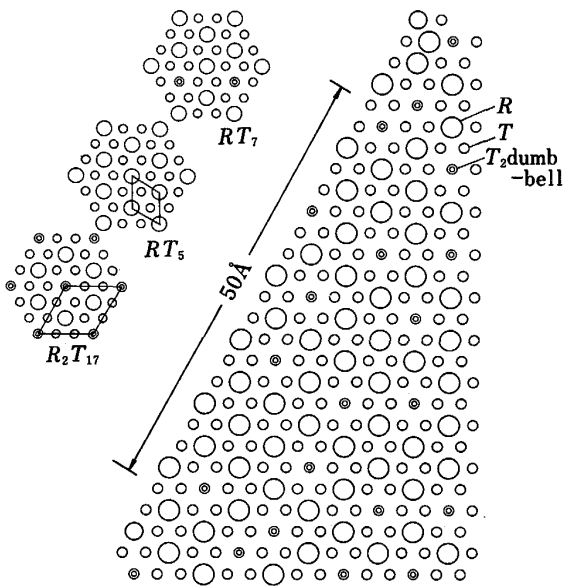


図 9  $RT_7$  相の 2 次元モデル

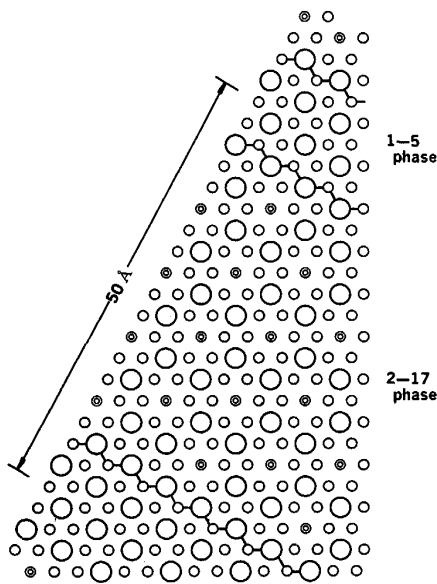


図 10  $RT_5$  相と  $R_2T_{17}$  相への分解を示す 2 次元モデル

メルト・スピニング法を用いて Nd-Fe や Pr-Fe 合金リボンを作製し、これらを 873~973 K で熱処理すると高い  $H_{cJ}$  が得られることを発見した<sup>9)</sup>。また、米国海軍研究所の N. C. Koon らは 1981 年  $(FeB)_{0.9}(LaTb)_{0.1}$  などの組成でアモルファスリボンを作製し、熱処理後  $H_{cJ} = 720 \text{ kA/m}$  にも達することを見出した<sup>10)</sup>。1983 年の米国ピッツバーグ市で開かれた 3M 会議で米国では GM 社、GE 社、Kansas 州立大および海軍研究所から R-Fe-B-(Si) のアモルファスまたは超急冷したリボンを適度に微細再結晶したもので  $(BH)_{max} = 103 \sim 111 \text{ kJ/m}^3$  の報告がなされた<sup>11)~13)</sup>。

別途、住友特殊金属(株)の佐川らは R-T2 元系より R-T-X3 元系での安定結晶の探究を行い、 $SmCo_5$  に近い結晶磁気異方性定数をもつ正方晶金属間化合物(後に  $R_2Fe_{14}B$  と同定された<sup>14)</sup>)を発見し、その磁氣的性質およびこれをベースとした粉末冶金法による  $(BH)_{max} = 286 \text{ kJ/m}^3$  の Nd-Fe-B 系焼結磁石を同時に発表した<sup>1)</sup>。

この  $R_2Fe_{14}B$  相は図 12 に示すように従来の R-T2 元系における金属間化合物の基本構造からの類推では全く説明することが難しい結晶構造を呈している<sup>14)</sup>。その単位胞は  $4 \times R_2Fe_{14}B$  からなり、 $Nd_4Fe_2B_2-Fe_{11}-Fe_4-Fe_{11}-Nd_4Fe_2B_2-Fe_{11}-Fe_4-Fe_{11}-Nd_4Fe_2B_2$  という積層構造になっている。Fe<sub>11</sub> は Fe-Cr 2 元系などで認められる  $\sigma$  相と類似であるが、c 面に平行ではなく、多少の傾きを有している。(002) 面内の Nd 原子間距離と (002) 面間の Nd 原子間距離は  $SmCo_5$  の c/a との比較では  $> 1$  となっており、 $RT_5$  系とは全く逆に  $Sm_2Fe_{14}B$ ,  $Er_2Fe_{14}B$ ,  $Tm_2Fe_{14}B$  では面内異方性が確認されている<sup>15)</sup>。 $R_2Fe_{14}B$  金属間化合物の格子定数、密度および磁氣的性質は表 4 に示すとおりである。

現在、 $Nd_2O_3$  資源の磁石への使用可能量は自由世界で 2000 t/年と見込まれ、磁石としては Sm-Co 磁石の生産上限より 1 桁大きい 6000 t/年程度の生産まで可能と見込まれている。希土類工業は MM (ミッシュ・メタル) などという複合金属を還元精錬する時代から、希土類各元素を酸化物の形で分離し、それぞれが釣合いのとれた状態で消費されてゆくことが大切である。この点で、

表 4  $R_2Fe_{14}B$  の格子定数、密度および磁氣的性質

R	格子定数		D (Mg/m <sup>3</sup> )	J(T)		$M_S(\mu_B/FU)$		$M_R(\mu_B)$	$g_J$	$T_c(K)$	$\mu_0 H_A(T)$	
	a(nm)	c(nm)		4.2 K	300 K	4.2 K	300 K				4.2 K	300 K
Y	0.876	1.200	7.00	1.59	1.42	31.4	27.8	—	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	—	—

\* (001)方向で測定した 4.2 K における  $Ho_2Fe_{14}B$  の磁化の値

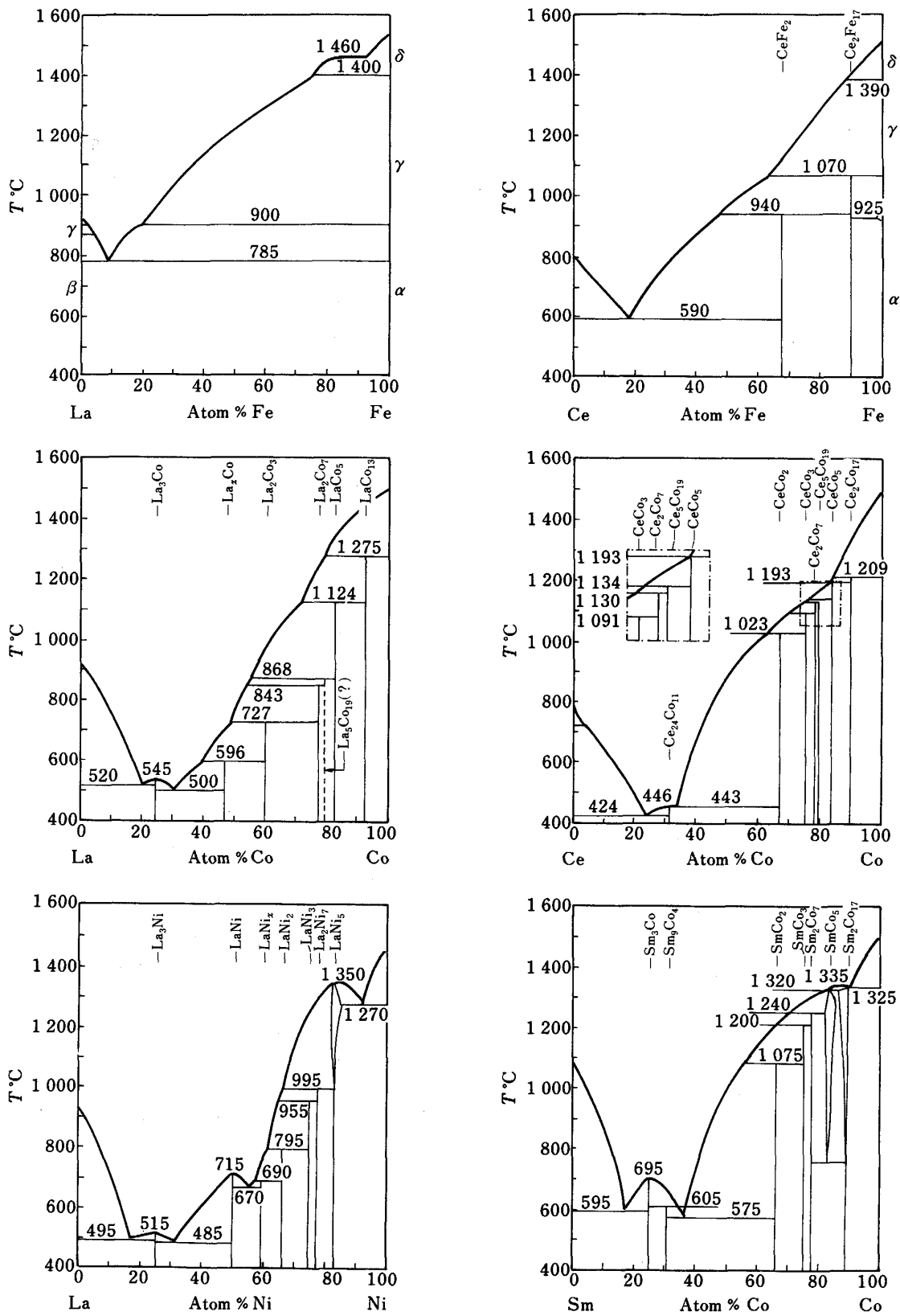


図 11 代表的な R-T2 元系状態図



今後も Sm-Co 系磁石と Nd-Fe-B 系磁石とはそのバランスを保った状態で適切な用途開発が進められることを期待したい。

実際の工業化に当たって、米国 GM 社の溶湯急冷法による 40 nm 以下のマイクロ結晶質等方性樹脂磁石の提案も同時になされているものの、磁気エネルギー当たりのコストの点からも Sm-Co 系に類似の粉末冶金法による磁気異方性焼結磁石が大勢を占めるものと思われる。代表的な Nd-Fe-B 系焼結磁石の減磁曲線 2 例を図 13 および 14 に示した。

Sm や Co に比べて、Nd や Fe はそれぞれ周期律表

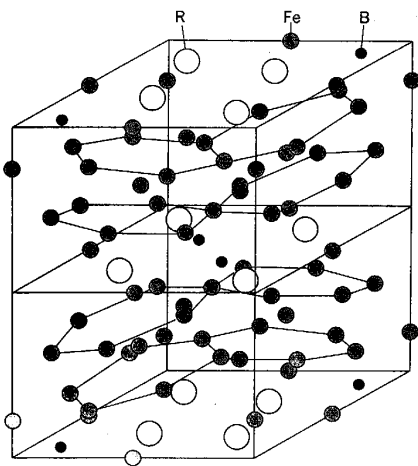
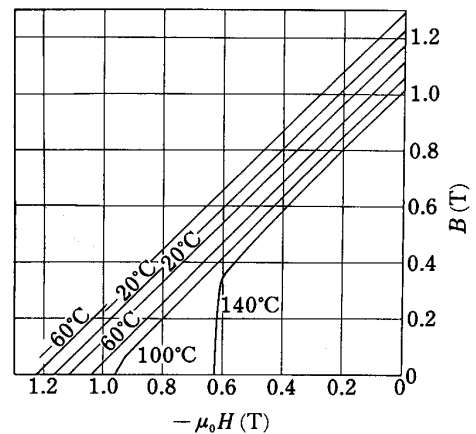


図 12  $R_2Fe_{14}B$  金属間化合物の結晶構造



Temperature (°C)	$B_r$ (T)	$\mu_0 H_{cB}$ (T)	$(BH)_{max}$ ( $\text{kJ/m}^3$ )	$\mu_0 H_{cJ}$ (T)
-60	1.27	1.23	311	>1.8
-20	1.255	1.16	279	>1.8
20	1.16	1.115	257	1.78
60	1.10	1.04	236	1.41
100	1.05	0.96	215	1.00
140	1.995	0.62	185	0.62

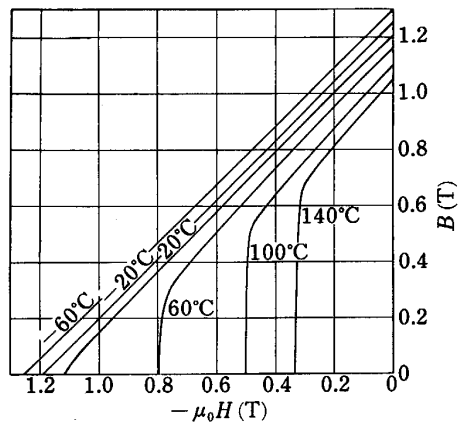
図 14 Nd-Fe-B 系焼結磁石 (H 型) の  $B-\mu_0H$  減磁曲線

で左側に位置する元素であり、その化学的活性は製造工程中でも、製品の使用環境にも注意されなければならない。この点では、1 世紀前の高炭素鋼磁石の表面処理に舞いもどつた感もある。現在のところ、防錆対策としては、Al-coating の他、Ni めつきやある種の樹脂塗装が採用されている。

### 9. 硬質磁性材料の規格

硬質磁性材料の規格化は国内外で進められているが、最近の著しい進歩に追いついていないのが現状である。1975 年より IEC TC-68 (磁性合金と鋼) および TC-51 (ソフト・フェライトとその部品) ですべての磁性材料は包含され、日本を含む 24 か国の国内委員会の同意により、スイス・ジュネーブにある Central office で国際標準化が進められている。IEC publication 404-1 (磁性材料・第一部・分類) の中で  $H_c > 1 \text{ kA/m}$  が硬質磁性材料と定義されたものの、希土類磁石については R-5 項で Sm-Co 合金しか区分されていない。1986 年 9 月 IEC TC-68 委員会が東京で開催され、日本の優位性が十分認められ、今後の規格化が進められるものと思われる。

わが国においては硬質磁性材料の規格は JIS C-2502 (1973) で、その測定法 JIS C-2501 とともに 1977 年に見直しはされているものの、アルニコ磁石とフェライト磁石のみの規格である。1975 年 (旧) マグネット工業会技術委員会で PMS-101、さらに 1979 年日本電子材



Temperature (°C)	$B_r$ (T)	$\mu_0 H_{cB}$ (T)	$(BH)_{max}$ ( $\text{kJ/m}^3$ )	$\mu_0 H_{cJ}$ (T)
-60	1.31	1.26	326	>1.8
-20	1.265	1.19	301	1.79
20	1.22	1.12	279	1.25
60	1.16	0.80	249	0.82
100	1.10	0.50	213	0.52
140	1.035	0.33	162	0.34

図 13 Nd-Fe-B 系焼結磁石 (B 型) の  $B-\mu_0H$  減磁曲線

料工業会マグネット技術委員会にて EMAS-7001 と実用規格を制定したものの、希土類磁石は会員各社の特性一覧表の域を脱していない。1988 年に JIS C-2502 の改訂作業が終了したので、近々新 JIS が刊行されよう。

筆者は 1952 年学生員として鉄鋼協会に入会したが、1955 年住友金属工業(株)に入社以来、社名は変わったものの、いちずに硬質磁性材料の研究開発に携わり、アルニコ磁石→フェライト磁石→希土類磁石という材料変遷を目の当たりに経験をした。鉄鋼業の全体問題として新材料への注目が今日盛んであるが、このような機会に拙稿を発表するのを喜びとしたい。

#### 文 献

- 1) M. SAGAWA, S. FUJIMURA, N. TOGAWA and Y. MATSUURA: *J. Appl. Phys.*, **55** (1984), p. 2083
- 2) J. J. CROAT, J. F. HERBST, R. W. LEE and F. E. PINKERTON: *J. Appl. Phys.*, **55** (1984), p. 2078
- 3) M. SAGAWA and S. HIROSAWA: *J. Mater. Res.*, **3** (1988), p. 45
- 4) K. STRNAT: *Cobalt*, **36** (1967), p. 133
- 5) 例えば, K. KUMAR: *J. Appl. Phys.*, **63** (1988), R13
- 6) A. HIGUCHI, N. ISHIGAKI, Y. MATSUURA and H. YAMAMOTO: *Proc. 5 th Int. Workshop on Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets and Their Applications*, ed. by K. J. STRNAT (1981), p. 583
- 7) A. E. CLARK and H. S. BELSON: *AIP Conf. Proc.*, **5** (1971), p. 1498
- 8) A. E. CLARK: *Appl. Phys. Lett.*, **23** (1973), p. 642
- 9) J. J. CROAT: *Appl. Phys. Lett.*, **37** (1980), p. 1096, **39** (1981), p. 357
- 10) N. C. KOON and B. N. DAS: *J. Appl. Phys.*, **52** (1981), p. 2535
- 11) J. J. BECKER: *J. Appl. Phys.*, **55** (1984), p. 2067
- 12) G. C. HADJIPANAYIS, R. C. HAZELTON and K. R. LAWLESS: 同上, p. 2073
- 13) N. C. KOON and B. N. DAS: 同上, p. 2063
- 14) J. F. HERBST, J. J. CROAT, F. E. PINKERTON and W. B. YELON: *Phys. Rev.*, **B24** (1985), p. 4185
- 15) M. SAGAWA, S. FUJIMURA, H. YAMAMOTO, Y. MATSUURA, S. HIROSAWA and K. HIRAGA: *Proc. 8 th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications*, ed. by K. J. STRNAT (1985), p. 587