

技術解説

Technical Review

PLP 法による高性能希土類焼結磁石の開発

河原崇範*¹, 中村通秀*²

Development of the Highest Performance Nd-Fe-B PLP Sintered Magnet

Takanori KAWAHARA and Michihide NAKAMURA

Synopsis

The Press-Less Process (PLP) is a new sintering process for producing high performance Nd-Fe-B magnets. In this article, the characteristics of PLP and the magnetic properties of Nd-Fe-B magnets produced by PLP is introduced. The advantages of PLP are as follows:

- (1) Elimination of oxygen gas in the powder filling stage decreases impurities in the manufacturing process.
- (2) The aliment process with a strong pulse magnetic field facilitates powder orientation.
- (3) Near-net shape sintering increases material yield and enhances the flexibility of shape of magnets.

These characteristics enable us to handle fine starting powder, which leads to increasing coercivity without using heavy rare earth elements, such as Tb and Dy. Furthermore, combination of PLP and the Grain Boundary Diffusion (GBD) process enhances magnetic properties without using excessive amounts of heavy rare earth elements. By optimizing PLP and GBD conditions, a high performance PLP magnet with remanence of 1.49 T and coercivity of 1840 kAm⁻¹ was developed. A further increase in magnetic properties is expected by refining the starting powder.

1. 緒言

Nd-Fe-B 系磁石は現在最高の磁気特性を有する磁石材料であり、幅広い分野で使用されている。従来は家電や OA 機器、HDD などが主な用途であったが、近年の自動車の電動化に伴い、HEV や EV の主機モータへと用途が拡大した。

永久磁石の特性は Fig. 1 に示した磁化曲線から読み取ることができる。ここで縦軸は単位体積当たりの磁化を、横軸は外部磁界を表している。磁石材料に対して十分な外部磁界を印加すると、磁化は飽和する。この値が飽和磁化 (J_s) であり、材料固有の値である。また、外部磁界を取り除いた後も、材料にはある程度の磁化が維

持されるが、これを残留磁化 (J_r) または残留磁束密度 (B_r) と呼び、その大きさは J_s および結晶学的な配向度に依存する。さらに、磁化に対して逆方向に外部磁界を印加すると、ある値の磁界で磁化の方向が反転する。このときの外部磁界の値を保磁力 (H_{cj}) と呼ぶ。高性能永久磁石に求められる条件は、 B_r および H_{cj} が大きいことである。

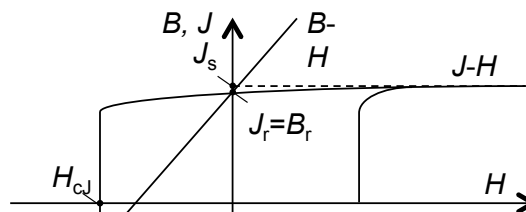


Fig. 1. Magnetization curve of permanent magnet.

2019年5月14日 受付

* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 (株)ダイドー電子, 工博(Dr. Eng, Daido Electronics Co., Ltd.)

HEVにおける主機モータの動作温度は約200℃に達することから、これらの用途で用いられる磁石には、高い耐熱性が求められる。しかしながら、Nd-Fe-B系磁石は H_c の温度依存性が他の磁石材料に比べて大きく、高温環境下で H_c が大きく低下する。そのため、現在主機モータに用いられているNd-Fe-B系磁石では、室温における H_c を向上させることで、高温環境下でもある程度の H_c を確保するといった対策が取られている。Nd-Fe-B系磁石の H_c を向上させるためには、DyやTbといった重希土類元素を添加することが有効である。しかしながら、これらの元素は資源量が少ないために高価であり、また産出地域が特定の地域に限定されることから、将来的な安定供給が不安視されていることに加え、これらの元素の添加により B_r が低下するという問題もある。このような背景から、重希土類元素を使用せず、あるいは使用量を削減しながら、高い B_r と H_c を両立したNd-Fe-B系磁石を製造する技術が必要とされている。

前述の自動車の電動化の動きは今後も続くと思われ、Nd-Fe-B系磁石に対する需要はますます高まると予想される。そこで当社では、高特性を有するNd-Fe-B系磁石の製造および開発を行っている。Fig. 2は当社および(株)ダイド電子にて製造・開発を行っているNd-Fe-B系焼結磁石の特性マップであるが、これらの磁石は焼結法の一種であるPLP (Press-Less Process) 法¹⁾により製

造されている。PLP法はNd-Fe-B系磁石の発明者である当社顧問・佐川真人により考案されたNd-Fe-B系焼結磁石の製造方法であり、当社はPLP法で作製されたNd-Fe-B系磁石 (PLP磁石) に粒界拡散 (GBD: Grain Boundary Diffusion) 法と呼ばれる技術を組み合わせることにより、業界最高クラスの磁気特性を有するNd-Fe-B系磁石を開発することに成功した。本稿では、PLP法・GBD法のそれぞれについて、これまでに得られた知見を述べるとともに、現在開発中の高性能グレードを紹介する。

2. PLP法の特徴

Fig. 3に従来の焼結法とPLP法の製造工程を示す。Nd-Fe-B系磁石において H_c を発現させるためには、磁石の結晶粒径を数 μm 程度まで微細化する必要がある。そこで通常、ストリップキャスト合金を粉砕して粒径数 μm の微粉末を作製し、この粉末を焼結することで、上記の結晶粒径を有するNd-Fe-B系磁石が作製される。

従来の焼結法では、粒径5 μm 程度まで粉砕した、ほぼ単結晶からなる粉末を焼結原料として用いる。この粉末を約2Tの静磁界中でプレス成型することで、結晶方位を磁界方向に配向させると同時に、ハンドリング可能な強度を有する圧粉体を作製する。この圧粉体を真空

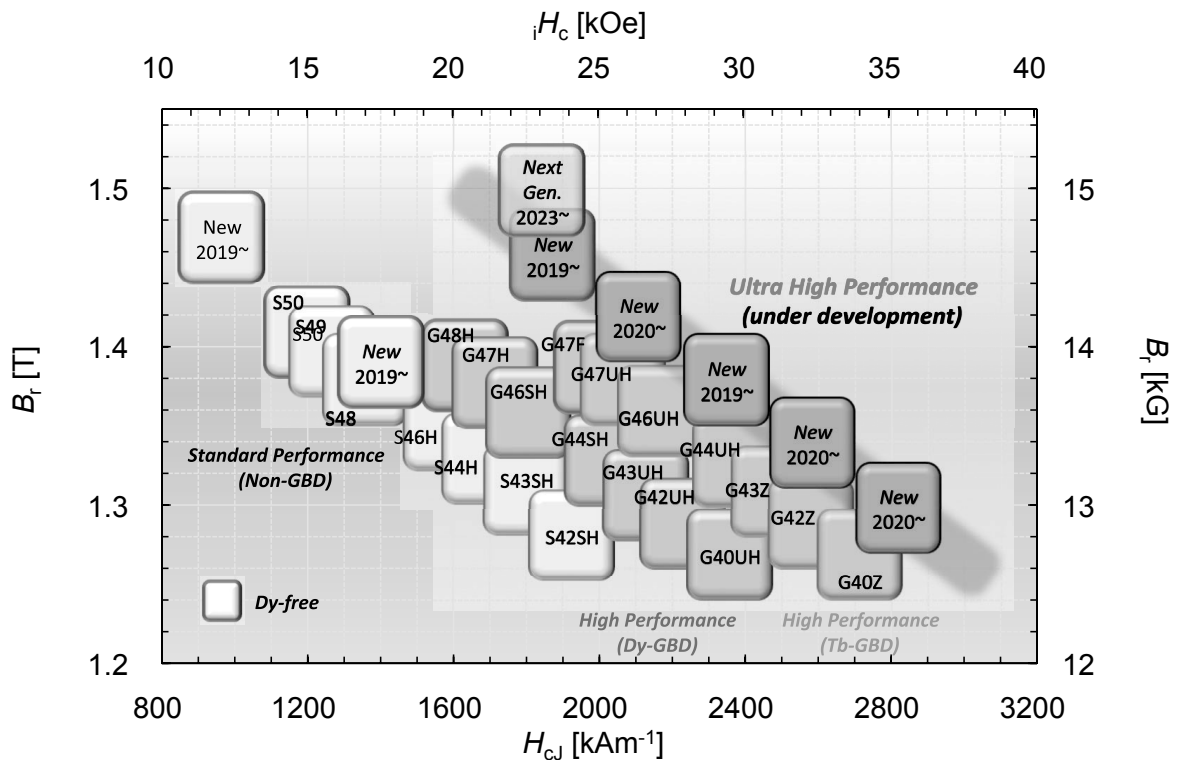


Fig. 2. Magnetic property map of Daido's PLP magnets.

中、あるいは不活性ガス雰囲気中で、1000～1100℃で焼結することにより、高密度化した焼結体が作製される。得られた焼結体は時効処理などを施され、製品寸法に切断・研削加工され、最終製品となる。

これに対して PLP 法では、粒径 3 μm 程度まで粉砕した、一般的な焼結磁石よりも微細な粉末を焼結原料として用いる。この原料粉末を、モールドと呼ばれる、焼結に伴う収縮を考慮し焼結体が製品形状となるよう設計されたカーボン製の容器に充填し、約 5 T のパルス磁界を印加することで、充填された粉末を配向させる。この粉末を、モールドごと不活性雰囲気中で焼結することで、最終製品形状を有する焼結体となり、さらに時効・GBD 処理を施し、研削加工することで、製品寸法の焼結磁石が作製される。

従来の焼結法と PLP 法の主な違いを以下に示す。

- (1) 従来の焼結法ではプレス機を用いて圧粉体を作製するが、PLP法ではプレス工程がなく巨大なプレス機を必要としないため、製造設備が小型になる。これにより、充填・配向に用いる設備を、極低酸素雰囲気のチャンバー内に格納することができ、従来の焼結法に対し O、N などの不純物濃度を低減できる。これは後述の粉末微細化および GBD 処理において不可欠な要素である。
- (2) 従来法では粉末配向に静磁界プレスを用いるのに

対し、PLP法ではパルス磁界を用いる。静磁界プレスで印加可能な磁界は 2 T 程度であるが、PLP法で用いるパルス磁界は約 5 T と大きい。これにより、PLP法では磁界印加時に粉末回転が容易に起こり、高い配向度を有する焼結磁石を作製することが可能である。

- (3) 従来の焼結法で作製される焼結体は基本的にブロック形状であるが、PLP法ではモールド形状次第で、さまざまな形状の焼結体を作製することができる。最終製品とほぼ同一形状(ニアネットシェイプ)の焼結体を作製することも可能である。そのため、円弧形状や蒲鉾形状といったブロック形状以外の磁石を製造する場合でも、軽度な加工で最終製品を得ることができる。

このように、PLP 法を用いることにより、従来の焼結法にはない特徴をもった磁石を製造することが可能である。

3. 粉末微細化による高保磁力化

上記の特徴から導かれる PLP 法の利点として、微細粉末を用いた焼結磁石の作製が可能なが挙げられる。Nd-Fe-B 系磁石の H_J は結晶粒径の微細化に伴い向上することが知られているが、原料粉末の粒径が 3 μm を下

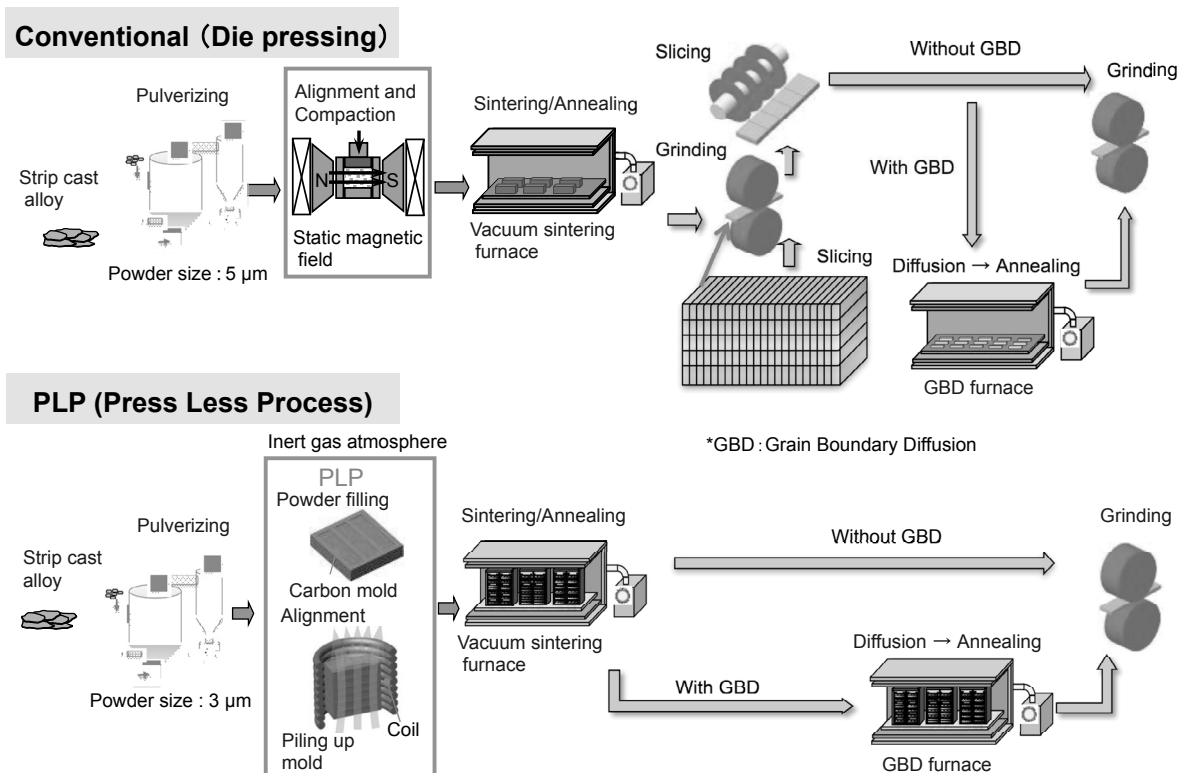


Fig. 3. Production method of PLP magnets and conventional sintered magnets.

回ると、 H_{cJ} が逆に低下することが報告されている²⁾。これは焼結磁石の結晶粒径を微細化するためには、焼結原料として微細な粉末を用いる必要があるが、微細化に伴い、雰囲気中の不純物との反応が増加するためである。Nd-Fe-B系磁石においては主相であるNd₂Fe₁₄B相を取り囲むように存在するNdリッチ相が H_{cJ} 発現に寄与しているが、このNdリッチ相は極めて活性であり、製造雰囲気中の不純物により容易に酸化物・炭化物などを形成する。粉末の微細化に伴い、粉末の表面積が増大するため、雰囲気中の不純物の影響はより顕著になる。

PLP法では、前述のように粉末を扱う工程をすべて極低酸素雰囲気で行うことができるため、微細粉末を使用した場合でも、不純物量を低減できる。Fig. 4およびFig. 5に、宇根ら³⁾によって報告された、PLP磁石における原料粉末の粒径と H_{cJ} の関係と、粒径の異なる粉末から作製された焼結体のSEM像を示す。微細な粉末から作製した焼結体においても、結晶粒界には白いコントラストを呈するNdリッチ相が存在し、粗大な酸化物や炭化物は確認されない。このことから、PLP法を用いることにより、微細粉末を用いた焼結磁石においても高 H_{cJ} 化に適した微細組織を得ることができる。この結果として、PLP磁石では原料粉末の粒径が微細であるほど H_{cJ} は向上し、粒径1.1 μm の原料粉末を用いて作製した焼結体において約1600 $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ が得られている。この値は、粒径5 μm 程度の粉末を原料に用いて作製した焼結磁石において、Dyを3~4 wt%添加したものに相当する。

また、結晶粒の微細化に伴い、耐熱性が向上することが明らかになっている。Fig. 6に結晶粒径の異なるPLP磁石における、 H_{cJ} の温度係数を示す⁴⁾。結晶粒径の微細な磁石ほど、温度係数の絶対値が減少しており、高温でも H_{cJ} が低下しづらい。前述のように、HEVの主機モータ用途で用いられる磁石には高い耐熱性が求められるが、結晶粒の微細化により、室温における H_{cJ} だけではなく、耐熱性そのものを向上させることが可能である。

一方で、微細な原料粉末を用いて焼結磁石を作製すると、焼結磁石の配向度が低下し、 B_r が低下する傾向がある。これは粉末が小さくなったことにより、磁界印加時に発生するトルクが減少し、回転しづらくなるためである。一方、PLP法は前述のように、一般的な焼結磁石より強い磁界で粉末を配向させるため、微細な粉末においても配向が容易である。PLP磁石における原料粉末の粒径と配向度の関係をFig. 7に示す。ここにおける配向度とは、焼結磁石の J_s および B_r から求めた磁気的な配向度(B_r/J_s)である。PLP磁石の配向度は原料粉末を微細化し

ても変化せず、粉末粒径が1 μm を下回る粉末を用いた場合でも、95%以上の配向度が得られている^{1), 3), 5)}。このため、原料粉末を微細化した場合でも、 B_r を低下させず、 H_{cJ} を向上させることが可能である。

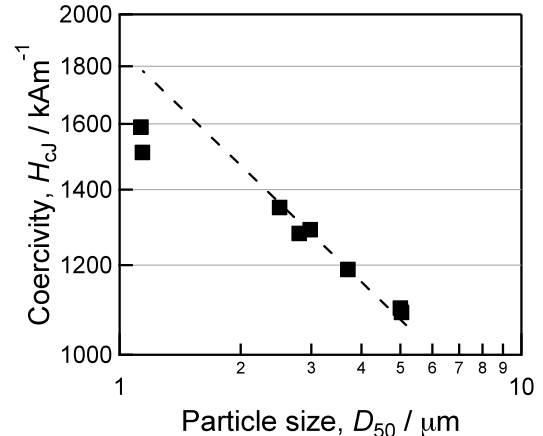


Fig. 4. Coercivities of PLP magnets produced by powders with different particle sizes³⁾.

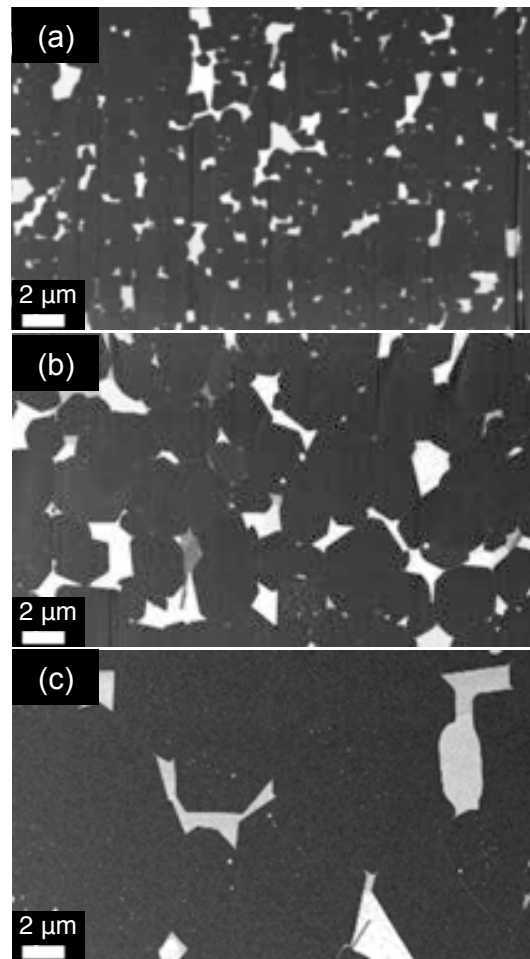


Fig. 5. SEM images of PLP magnets produced by powders with sizes of (a) 1 μm , (b) 3 μm and (c) 5 μm . SEM observation was done by NIMS.

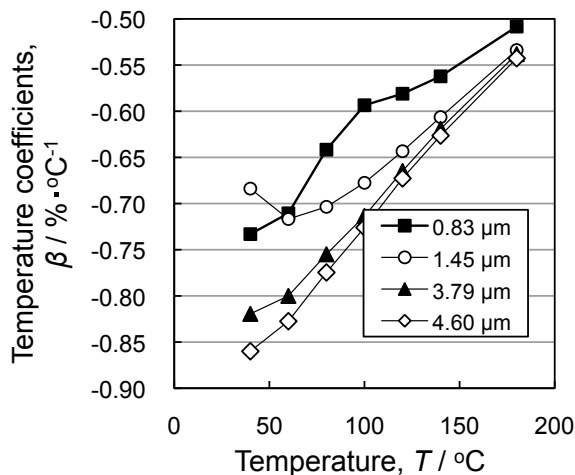


Fig. 6. Temperature coefficients of coercivities (β) of PLP magnets with different grain sizes⁴⁾.

4. GBD法に対する影響

次に GBD 法について述べる。Dy や Tb といった重希土類元素を Nd-Fe-B 系磁石に添加すると、 H_{cj} は向上するものの、磁化が低下する。これは $Dy_2Fe_{14}B$ や $Tb_2Fe_{14}B$ の J_s が、 $Nd_2Fe_{14}B$ よりも低いことに起因する。ここで、Nd-Fe-B 系磁石における磁化反転の起点は主相結晶粒の最表層であることから、主相表層のみに Dy、Tb を添加できれば、磁石全体の H_{cj} を向上でき、 B_r の低下を最低限とすることができる。このような組織を実現する手法として、重希土類元素を含む合金粉末を主相合金とは別に作製し、これらを混合して焼結することで、主相表層のみに重希土類元素を濃化させる方法（二合金法）⁶⁾がある。しかしながら、焼結温度が 1000~1100 °C と高温であるために、重希土類元素は主相の表面から数 μm の距離まで拡散し、 B_r の低下が大きい。

そこで、重希土類元素の主相内部への拡散を抑制し、主相表層部のみに濃化させる方法として考案されたのが GBD 法^{7), 8)}である。Fig. 8 に GBD 法による組織の変化を表した模式図を示す⁹⁾。GBD 法では、焼結体の表面に Dy や Tb を含む拡散源を塗布し、焼結温度よりも低温で熱処理を施すことで、粒界を介してこれらの元素を磁石内部に拡散させる。内部に拡散した Dy や Tb は、粒界および主相表層部に濃化するが、焼結工程より低温であることから、主相内部に Dy や Tb が拡散せず B_r の低下は抑えられる。また、これらの元素を主相表層部に選択的に配置できることから、重希土類添加量も低減できる。ただし、拡散方向に Dy や Tb の濃度勾配が生じるため、GBD 法を適用できる製品厚さには制限がある。

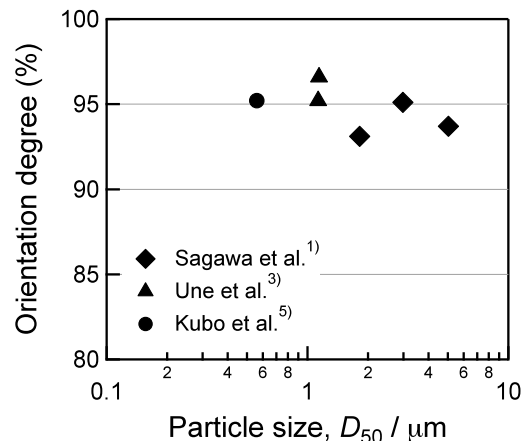


Fig. 7. Orientation degrees of PLP magnets produced by powders with different particle sizes^{1), 3), 5)}.

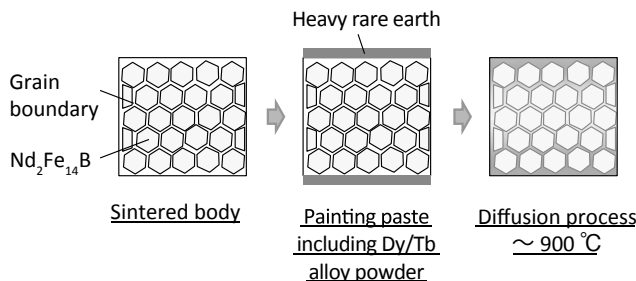


Fig. 8. Schematic images of GBD process in production method of PLP magnets⁹⁾.

当社における GBD 工程では、Tb や Dy を含む合金を有機溶剤と混合したペーストを焼結磁石表面に塗布し、供給源としている。これは重希土類合金の磁石基材に対する密着性を高め、重希土類元素の進入を促進する効果がある。また、合金を低融点化することで、GBD 工程における重希土類元素の拡散量をさらに増加させることができる。

PLP 磁石に上記の GBD 法を適用することの利点は、GBD による H_{cj} の向上量が大きく、厚みの大きな焼結磁石においても比較的均一な H_{cj} が得られることにある。Fig. 9 は溝口らによって報告された、従来の焼結磁石と PLP 磁石の AES マッピングである⁹⁾。従来の焼結磁石では、炭素と酸素が粒界三重点に濃化しており、これらの領域が酸化物あるいは炭化物であることを示している。粒界の酸化物や炭化物は融点が高く、GBD 処理中も液相化しないため、これらが磁石中に多量に存在すると、Dy や Tb の拡散が阻害される。一方、PLP 磁石は、粒界三重点の酸化物および炭化物が従来の焼結磁石と比較して少ない。これにより、Dy や Tb の拡散が阻害されず、これらの元素が磁石深部まで拡散し、大きな H_{cj} の向上が得られる。Fig. 10 は Dy 系合金および Tb

系合金を用いて GBD 処理した PLP 磁石の磁化曲線である⁹⁾。比較のために、GBD 処理をしていない PLP 磁石の磁化曲線も示す。GBD 処理によって、Dy 系合金では 510 kAm^{-1} 、Tb 系合金では $800 \sim 950 \text{ kAm}^{-1}$ の H_{cJ} 向上が得られている。なお、このときの B_r の減少量は $0.01 \sim 0.02 \text{ T}$ とわずかである。

さらに、Fig. 11 に Tb 系合金を粒界拡散処理した厚さ 6 mm の磁石における、厚さ方向の H_{cJ} の分布を示す⁹⁾。各位置の H_{cJ} は、GBD 処理した磁石から 1 辺 が 1 mm の立方体形状の試料を切り出して測定した。磁石の表面近傍と中心部の H_{cJ} の差は 50 kAm^{-1} 程度であり、磁石全体で均一な H_{cJ} が得られている。このように大きな磁石においても GBD 法を適用できることが PLP 磁石の特徴であり、PLP 法と GBD 法を組み合わせることで、高い形状自由度を保ちつつ、さらに高特性の磁石を製造することが可能となっている。

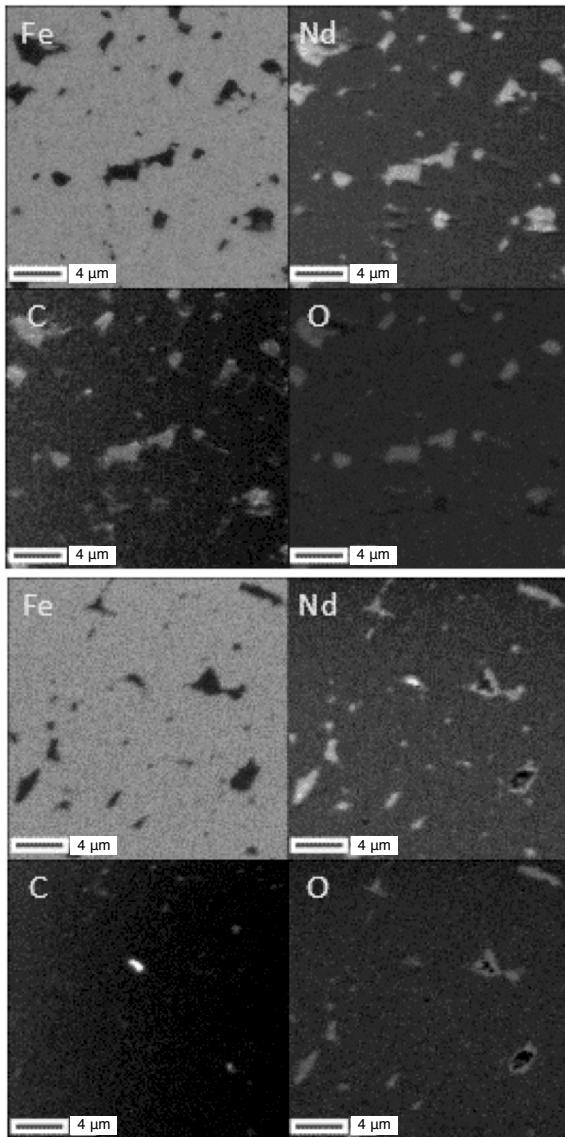


Fig. 9. AES maps of conventional sintered magnet and PLP magnet⁹⁾.

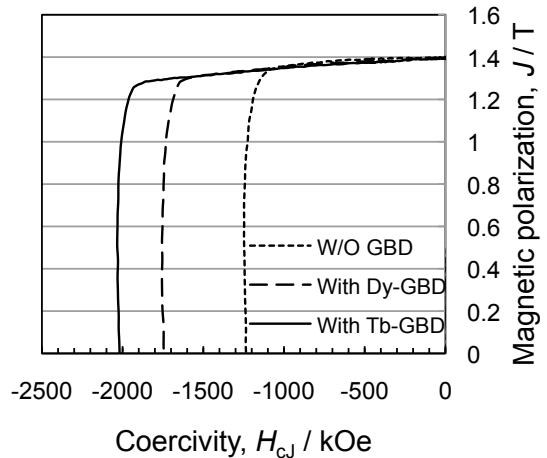


Fig. 10. Second quadrant demagnetization curves of PLP magnets without and with Dy/Tb-GBD processes.

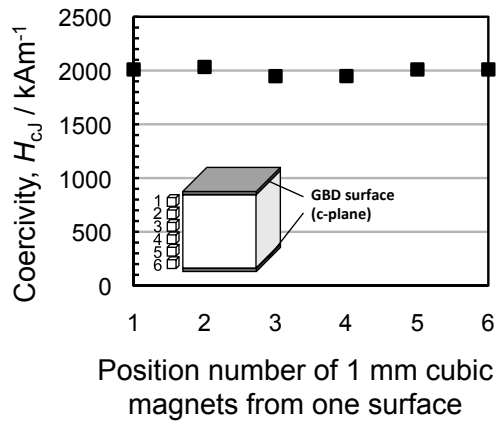


Fig. 11. Coercivity of different positions in PLP magnet with 6 mm thickness after Tb-GBD process⁹⁾.

5. 更なる高性能化に向けて

以上のように、PLP 法および GBD 法の組合せにより、高磁気特性を有する磁石の製造が可能である。現在では、粒径微細化や組成の最適化、および GBD 工程の改良により、従来品を上回る特性を有する PLP 磁石の開発に成功しており、量産への適用が検討されている。

Fig. 2 の特性マップで「New」および「Next Gen.」と表記した領域は、現在開発中の高特性グレードを表している。この中から、2019 年および 2023 年にそれぞれ量産開始予定の高 B_r 型 PLP 磁石の磁化曲線を Fig. 12 に示す¹⁰⁾。比較として現在量産中の高 B_r 型 PLP 磁石 (G47) の磁化曲線を示したが、開発品はともに量産材と比較して高い B_r を有しており、中でも 2023 年量産開始予定のグレードでは 1.49 T の B_r が得られている。磁石中の Nd リッチ相を低減し、量産材に比べて主相の分率を大きくすることで、このような高い B_r を実現した。

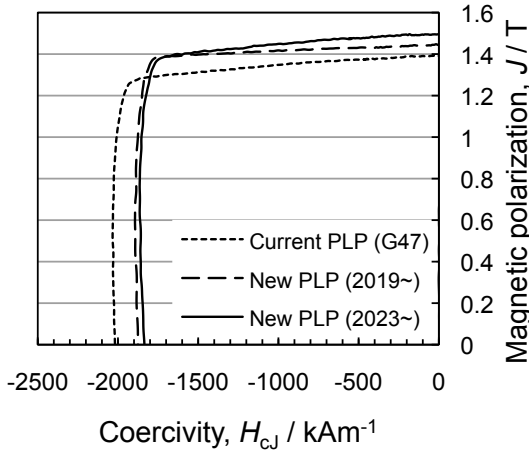


Fig. 12. Second quadrant demagnetization curves of current and new PLP magnets¹⁰⁾.

一方で、Nd リッチ相の減少に伴って H_{cJ} は低下するが、組成および工程の最適化により、高い B_r を有しながら、従来品と同等の H_{cJ} を維持することにも成功している。

最後に、Fig. 13 に PLP 磁石における今後の開発の方向性を示す。第 3 項で PLP 磁石における粒径微細化の効果を述べたが、開発材の結晶粒径をさらに微細化することができれば、 B_r を低下させることなく、開発材よりも高い H_{cJ} を得ることが可能であると考えられる。微細化により達成可能な H_{cJ} は、 B_r が 1.49 T の磁石でも約 2080 kAm^{-1} (26 kOe) と試算され、既存の製品を大きく上回る。このような高い磁気特性を有する PLP 磁石の実現にむけ、当社では検討を進めている。

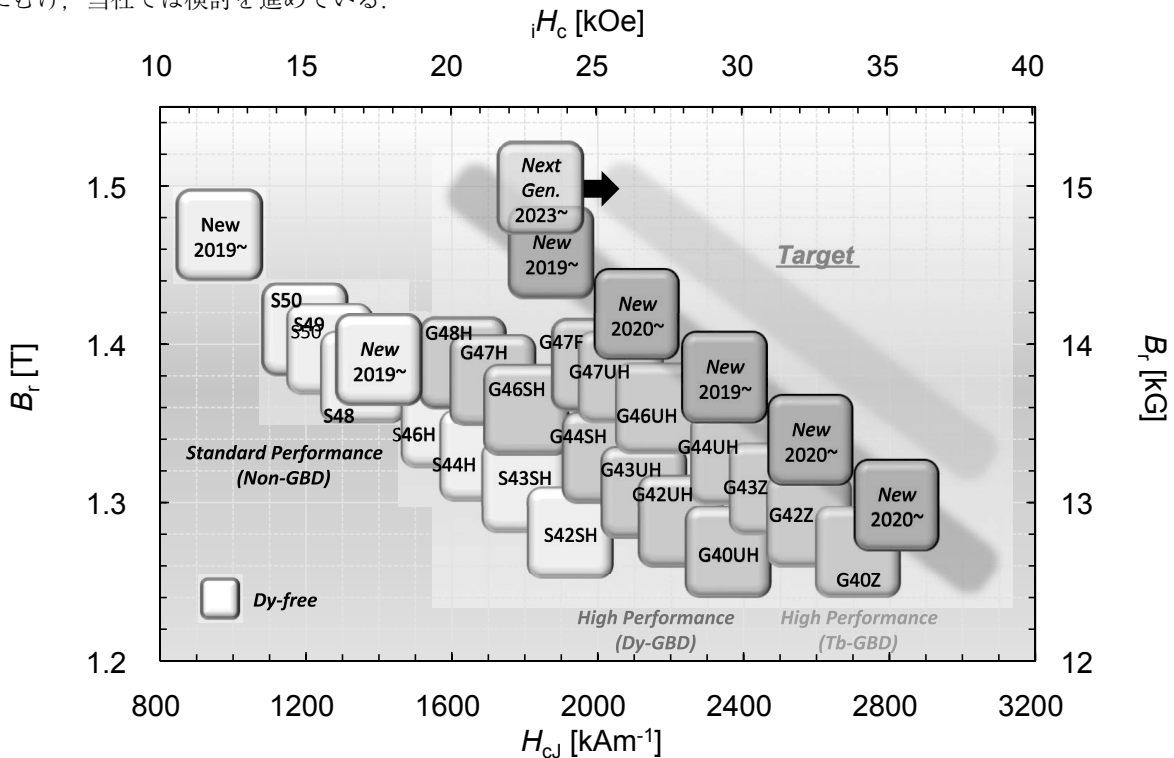


Fig. 13. Future direction of development of high performance PLP magnets.

6. 結 言

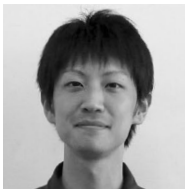
本稿では、当社で製造している PLP 磁石の概要について述べた。PLP 法によって既存の製品を上回る磁気特性が既に達成されており、今後の開発によっては、従来にない高特性を有する磁石が実現される可能性がある。また、本稿では詳細を割愛したが、焼結工程における形状自由度の高さを生かして、薄板や円弧形状といった異形状磁石の製造も可能であり、開発にとりくんでいる。

永久磁石に対する高特性化の要求は今後ますます高まると予想される。PLP 法はこのような高特性磁石の製造に好適な手法であると考えられる。今後も PLP 法の特徴を生かし、客先要求に応えられる特性を持った製品の開発を続けていく。

(文 献)

- 1) M. Sagawa and Y. Une: Proc. 20th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Their Applications, Admore, Greece (2008), 103.
- 2) W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono and M. Sagawa: J. Magn. Magn. Mater. 321 (2009), 1100.
- 3) 宇根康裕, 佐川真人: 日本金属学会誌, 76 (2012), 12.
- 4) 宇根康裕, 久保博一, 溝口徹彦, 入山恭彦, 佐川真人: 第 40 回日本磁気学会学術講演会, 金沢 (2016).

- 5) H. Kubo, Y. Une and M. Sagawa: The 24th International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications, Darmstadt, Germany(2016).
- 6) 楠の生, 美濃輪武久, 本島正勝: 電学論 A, 113 (1993), 849.
- 7) K. T. Park, K. Hiraga and M. Sagawa: Proc. 16th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications (2000), 257.
- 8) H. Nakamura, K. Hirota, M. Shima, T. Minowa and M. Honshima: IEEE Trans. Magn. 41 (2005), 3844.
- 9) T. Mizoguchi, M. Sagawa, N. Iwata, H. Matsui and A. Kimura: International Conference on NdFeB Magnets : Supply Chain, Critical Properties & Application, Ningbo, China(2014).
- 10) M. Nakamura, T. Mizoguchi, T. Iriyama, H. Hashino and M. Sagawa: The 25th International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications, Beijing, China(2018).



河原崇範



中村通秀