

樹脂レスで複雑形状を実現した高耐熱Nd-Fe-B磁石

High-Thermostability Nd-Fe-B Magnet Formed by Binder-less Net Shaping Process

前田 徹*
Toru Maeda

渡辺 麻子
Asako Watanabe

山田 浩司
Koji Yamada

近年、自動車の安全安心制御や家電の省エネ化などのニーズの高まりに対して、モータの高効率化や磁気センサの高感度化といった要求が強くなっている。モータやセンサの性能を大きく左右する永久磁石材料は、磁石性能そのものの改良に加えて、部品点数の削減や磁気回路設計の自由度向上などに寄与する部品の複雑形状化、エンジン周りへの対応や長寿命化に寄与する耐熱・耐環境性の改善による改良が重要視されている。既に、形状の複雑化に有効な磁石として、磁石粉末 (Nd (ネオジウム) -Fe-B) を樹脂で固化し、複雑形状をネットシェイプ成形できる希土類ボンド磁石があるが、樹脂の耐熱・耐環境性に課題があり必ずしも要求に対し十分ではない。当社では、磁石粉末自身に塑性変形性を付与することによって、樹脂を用いず、且つ、複雑形状のネットシェイプ成形が可能な新たな磁石製造工法を確立し、優れた耐熱性を示すバルクNd-Fe-B磁石を開発した。

The recent needs for safe and secure automobiles and energy-saving appliances have increased the demand for high-efficiency motors and high-sensitivity sensors. While the performance of these devices largely depends on the intrinsic properties of the magnet materials used in the devices, it is also important to improve the flexibility and durability of the magnet in order to form them into complicated shapes and use them in high temperatures or severe environments. Although resin-bonded Nd-Fe-B magnets are known for their good formability, they lack in durability due to the poor heat resistance of resin. To overcome this challenge, we have developed a new process that enables the net shape forming of plastic deformable magnet powder and created a resin-free bonded Nd-Fe-B magnet with a high heat resistance.

キーワード：希土類磁石、ボンド磁石、高耐熱、ネットシェイプ、薄肉

1. 緒言

永久磁石材料 (以下、磁石) は、ハードディスク、家電、自動車、エアコン、風力発電などのモータや磁気センサに使用され、変換効率や検出感度を左右する重要部材である。今後、本格的な電気自動車の普及に伴う車載モータの増加、風力発電等のクリーンエネルギー利用の拡大に伴う発電機の増加、インバータエアコンの世界的な普及等を背景に市場拡大が予測されている。

これらの市場では、特に小型・軽量化や低価格化が重視され、例えばモータでは高トルク化設計が重要となる。これに対して、磁石形状を従来の板状から円弧状に変更する磁気回路設計によってトルクを向上させる方策^{(1),(2)}が提案されている。今後、磁石形状に対する複雑化ニーズは増えると予測され、設計に応じた複雑形状の磁石を安価提供するのに効果的なネットシェイプ成形技術^{*1}が期待される。一方で高トルク化に加えて重要なのが磁石の耐熱性向上である。従来100℃以下の温度での使用が主であったのに対して、近年自動車のエンジンルーム内など100℃を超える過酷な環境で使用されるケースが増している。

通常の磁石は焼結法^{*2}で製造されるが、原料粉末が硬質なため複雑形状をネットシェイプできず、機械加工が必要で高価になる。これに対し、複雑形状をネットシェイプ

できる既存磁石として原料粉末を樹脂で結合させるボンド磁石がある。しかし、樹脂を用いるために耐熱性に課題があり、現状では十分に市場ニーズを満たしていない。

本報では、機械加工レス、且つ、樹脂レスで複雑形状と耐熱性を両立するNd (ネオジウム) -Fe (鉄) -B (ホウ素) 磁石を開発したので報告する。

2. ボンド磁石の種類と課題

ボンド磁石には、原料として磁石性能の高いNd-Fe-B材料^{(3),(4)}の粉末が広く使用されているが、通常は保磁力^{*3}が低く100℃付近で磁石機能が大幅に低下するために、要求されている100℃以上の高温下で使用するには保磁力の改善が必須である。この手法としては、ディスプレイウム (Dy) に代表される保磁力向上効果のある元素の添加が⁽⁵⁾挙げられる。しかし、Dyは希少性が非常に高い資源であることから、ボンド磁石では別のアプローチとして、粉末のNd-Fe-B材料に特有な超急冷法⁽⁴⁾やHDDR法^{(6),(7)}といった手法によって粉末内部の結晶粒を微細化させて保磁力を向上する方法が実用化されており、100℃以上の高温下で使用可能な原料が得られている。

上述のNd-Fe-B粉末は硬い粉末であり、そのまま加圧

しても固まらず成形できない。そこでボンド磁石では、Nd-Fe-B粉末と樹脂を混合し、磁石粉末同士を樹脂で結合することで成形を実現する。この時に要求形状に対応した金型を用いることで、機械加工を要することなく複雑形状磁石をネットシェイプすることができ、安価で製造できる。ボンド磁石は、加圧手段によって圧縮成形磁石と射出成形磁石の2つに分けられる⁽⁸⁾。

圧縮成形磁石は、磁石粉末とエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を粉末プレスの金型内に充填、加圧した後に樹脂を熱硬化させて得られる磁石であり、磁石粉末の充填率が高く、磁石粉の充填率に比例する磁石の強さ（残留磁化^{*4}）は高い。一方、射出成形磁石は、磁石粉末とナイロン樹脂などの熱可塑性樹脂を混練し、樹脂の融点以上で溶融させたスラリー状態で製品形状の金型内に射出、冷却固化し得られる。金型形状の自由度が高く、対応できる磁石形状は圧縮成形磁石よりも複雑にできる。しかし、スラリーの流動性を確保するために、樹脂の添加量が多くなり、磁石粉の充填率が低くなるため圧縮成形磁石に比べると残留磁化は低くなる。

エポキシ樹脂やナイロン樹脂は100℃程度で樹脂の軟化や強度低下が起こるために、一般的なボンド磁石は要求されている100℃以上の高温下での長期的な使用に適合した構造的な耐熱性（以下、構造耐熱性）を有していない。そこで、熱的安定性に優れた樹脂に変更する必要がある。射出成形磁石ではポリフェニレンサルファイド（PPS）樹脂など、要求される100℃以上の環境での長期安定性に優れた熱可塑性樹脂が実用化されている⁽⁹⁾。しかし、PPS樹脂はナイロン樹脂と比較して、加熱溶融時のスラリーの流動性や磁石粉末の均質分散性に劣り、樹脂の添加量を大幅に増やす必要がある。このため、構造耐熱性が改善する一方で、元々圧縮成形磁石に対して劣る残留磁化が更に低下してしまう。逆に、残留磁化が高い圧縮成形磁石では、十分な長期安定性を満足する熱硬化性樹脂が実用化されていない。これらの特徴を表1にまとめて示す。

表1 ボンド磁石の種類と特徴

	加圧方法	一般的な結合剤	磁石粉の充填率	残留磁化	構造耐熱性 (>100℃)
圧縮成形磁石	粉末プレス	熱硬化性樹脂 (エポキシ等)	65~70 (vol%)	○	×
射出成形磁石	溶融射出	熱可塑性樹脂 (ナイロン等)	50~60	△	×
		熱可塑性樹脂 (PPS)	40~50	×	○

つまり、高温下で磁石を使用するケースでは、ネットシェイプ成形性を利用して磁石形状の工夫により性能改善しようという設計の考え方に基づいて現行のボンド磁石を用いようとする、残留磁化の低いPPS樹脂を用いた射出

成形磁石を使用する必要があり、設計効果を打ち消してしまう。従って、ボンド磁石においては、残留磁化とニーズ温度領域での構造耐熱性の両立が十分ではない状況にある。

3. 開発磁石のコンセプト

前章で述べたように、ボンド磁石では構造耐熱性改善と残留磁化にトレードオフがある。著者らは、その原因となっている樹脂を使用せず硬質のNd-Fe-B粉末を軟化させて成形する工法を検討した。すなわち、加圧されたNd-Fe-B粉末が塑性変形することで成形体に強度を自ら付与し、複雑形状のネットシェイプを実現する新たな工法である。この軟化方策として、Nd-Fe-Bの保磁力向上手法の一つであるHDDR法を活用した。HDDR法の概念図を図1に示す。

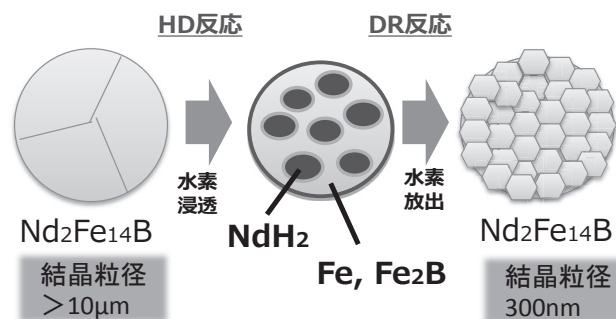


図1 HDDR反応の概念図

Nd-Fe-B粉末は一般的な鑄造法で作製された場合、粉末内部の結晶粒径は10µmを超える粗大な状態となる。一般に結晶粒が小さいほど保磁力は向上するが、この状態では100℃以下で磁石機能が失われる。これを水素ガス中で700~900℃に加熱すると、Ndが水素と反応しNd水素化物(NdH₂)となり、FeやFe₂Bと分離する。これが、HD反応である。これを真空中で熱処理すると、水素が除去され元のNd₂Fe₁₄Bに戻る。これがDR反応である。この反応時に結晶粒径が300~500nmに微細化され、保磁力が向上する。これにより、Dyの添加がなくても150~200℃程度まで磁石機能が失われなくなる。通常はHD反応とDR反応を連続的処理することからHDDR法と呼ばれている。

上述のHD反応後の分離状態において、体積の60%程度の軟質なFeおよびFe₂Bが母相となりNd水素化物が分散した構造になる。この構造の粉末は塑性変形性を有すると予測され、この粉末を加圧変形させて樹脂を使用せずに成形しバルク体を得ることをコンセプトとした。成形後にDR処理を施し、元のNd₂Fe₁₄Bに戻すことができれば、樹脂レスでの複雑形状への対応を実現した上で構造耐熱性を確保

でき、且つ、微結晶化による保磁力向上できる点も兼ね備えたNd-Fe-B磁石を得ることができる。

上記のコンセプトを基にした工法(図2)について実証を行った。

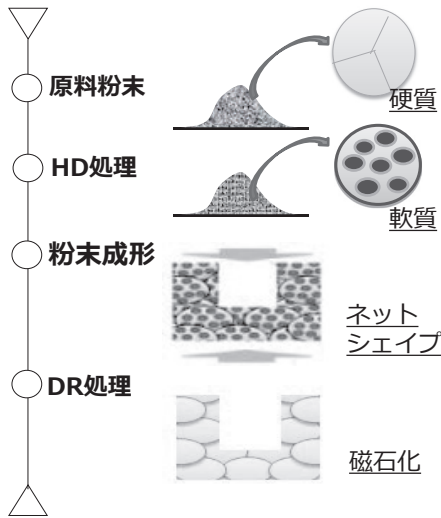


図2 開発工法の基本工程

4. 実験方法

出発原料としては、焼結磁石用の原料として一般的なストリップキャスト材(厚み300 μ m程度の薄片状)を用い、組成は、62.9Fe-30.5Nd-5.0Co-1.1B-0.5Ga(重量%)とした。HD処理として750~900 $^{\circ}$ C、2時間保持の温度条件で水素ガスフロー(大気圧)での熱処理を行った後に、平均粒径50~500 μ mの範囲で粉砕して成形用の粉末を得た。次いで、得られた粉末を1000MPaの面圧にて、室温で加圧成形した。磁気特性評価用の試料作製には ϕ 10mm(高さ7mm)の金型を用い、複雑形状成形の検討用には、多段や薄肉部位を有する金型等を用いた。得られた成形体に対して、DR処理として825 $^{\circ}$ Cの温度条件で真空処理を行った(到達真空度は 1×10^{-2} Pa)。この際、昇温過程は水素雰囲気で行い、所定温度に到達後に真空排気を開始した。

材料組織の評価は、走査型電子顕微鏡(SEM)での観察とX線回折(XRD)での相同定により行い、磁気特性の評価はBHトレーサで行った。

5. 実験結果

5-1 コンセプト工法の成立検討

まずHD処理温度と組織形状および成形性の関係を調査した。図3にHD処理前および750 $^{\circ}$ C、850 $^{\circ}$ C、900 $^{\circ}$ CでのHD処理後のSEM写真を示す。X線回折により、いずれの試

料もNdH₂/Fe/Fe₂Bに分離していることを確認した。灰色部分のFe/Fe₂Bが母相を形成しており、白色部分の球状化したNdH₂がFe中に分散した構造を取っていて、杉本らの報告⁽⁷⁾と一致した結果となっている。

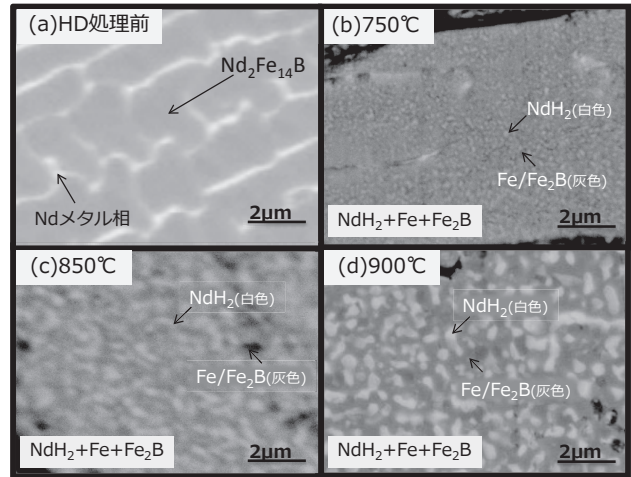


図3 HD処理後のSEM組織写真

これらの粉末を用いて作製した成形体の外観写真とその相対密度を図4に示す。HD処理なしの場合は、成形後に分裂して固化できないのに対し、750 $^{\circ}$ C以上の温度でHD処理した材料については固化できている。ただし750 $^{\circ}$ CのHD処理条件では成形体の相対密度が低く、また、エッジ部分に欠けがあり成形性が低いことから、粉末の軟質化が十分ではないといえる。

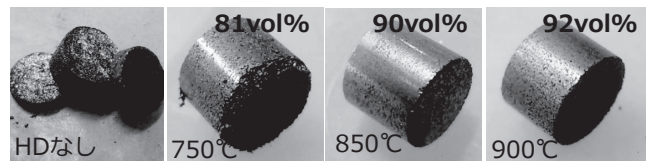


図4 成形体(ϕ 10mm \times 7mm)の外観

次に良好な成形性を示した850 $^{\circ}$ Cと900 $^{\circ}$ CのHD処理条件での試料を、保持温度825 $^{\circ}$ CでDR処理した後のSEM写真を図5に示す。

HD処理を850 $^{\circ}$ Cで行った場合は、FeやNdH₂が消失し、全面がNd₂Fe₁₄Bになっており、狙い通りの水素除去ができています。白い点状の部分は、原料合金に由来するNd μ

タル相である。一方で、HD処理を900℃で行った場合には、大部分はNd₂Fe₁₄Bであるが、黒色部で示されるFeや白色部で示されるNdH₂の残留が観察され、DR反応が完全に進行していない。DR処理前の球状NdH₂相同士の距離が大きいと、反応の進行と共にNdH₂相とFe/Fe₂B相が接しなくなって反応が止まってしまうと考えられる。すなわち、DR反応を可逆的に進行させるためには、母相中のNdH₂をある程度微細に分散させる必要があることがわかる。したがって、HD処理温度には上限があり、本実験では850℃が最適であった。

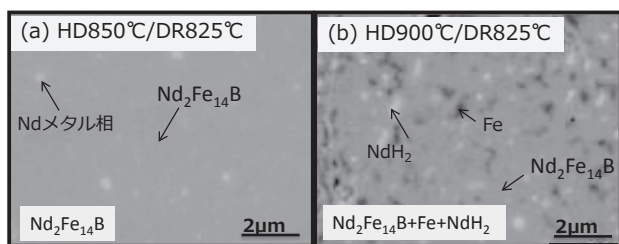


図5 DR処理後のSEM組織写真

開発材においてHDDR処理に伴う結晶粒の微細化効果が得られているか確認するために、試料の破面観察を行った結果を写真1に示す。

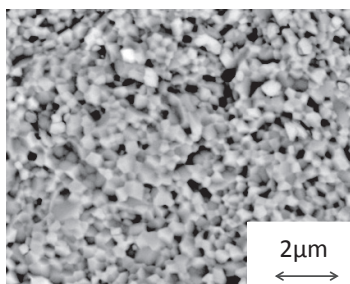


写真1 DR処理体の破面SEM写真

平均粒径は約400nmとなっており、HD処理とDR処理を別々にした場合でも、HDDR処理特有のサブミクロンの微結晶が得られていることがわかった。

一方、DR処理過程で成形体に膨らみが発生するなどの問題は見られず形状を維持でき、金型形状に応じたネットシェイプができることを確認、コンセプト工法が成立することがわかった。

5-2 試作磁石の磁石性能

表2に試作磁石の磁石性能を、ボンド磁石の特性と比較して示す。ボンド磁石の特性は、モリコープ社から提供されているNd-Fe-B超急冷粉(MQP-B)の圧縮成形磁石(エポキシ樹脂)、射出成形磁石(ナイロン、PPS)のデータシート(計算推定値)⁽¹⁰⁾を参照した。

表2 試作磁石の残留磁化

	残留磁化 (25℃) [T]
試作磁石	0.65
ボンド磁石 (圧縮成形/エポキシ 77.5vol%)	0.69
ボンド磁石 (射出成形/ナイロン 60vol.%)	0.53
ボンド磁石 (射出成形/PPS 50vol%)	0.44

試作磁石は、室温での残留磁化が0.65Tとボンド磁石の中で磁石特性として優れる圧縮成形磁石と同等となった。また、表1に示したように、圧縮成形で使用するエポキシ樹脂を用いたボンド磁石は、ニーズである100℃以上での長期的な構造耐熱性は満たさないと考えられるが、試作磁石は200℃での測定前後で寸法変化や変形等は起こっていないため、同残留磁化のボンド磁石に対し構造耐熱性で有利であると考えられる。従って、試作磁石は残留磁化を低下せずにニーズの構造耐熱性とネットシェイプ性を両立でき、磁気回路設計からの磁石形状の工夫による改善効果を相殺してしまうようなトレードオフは起こらないと言える。

次に、試作磁石の減磁曲線と残留磁化の温度変化を、図6、図7にそれぞれ示す。また、比較としてボンド磁石の中で高い構造体熱性を有するPPS樹脂を用いた場合の射出成形磁石の特性⁽¹⁰⁾を示す。試作磁石では、50%程度高い残留磁化(図6の縦軸切片値)が得られており、また、200℃付近の高温域までその差が維持されていることがわかった。この結果から、試作磁石は、ネットシェイプ可能な特

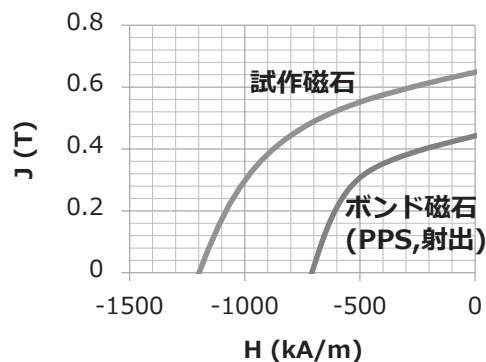


図6 室温での減磁曲線

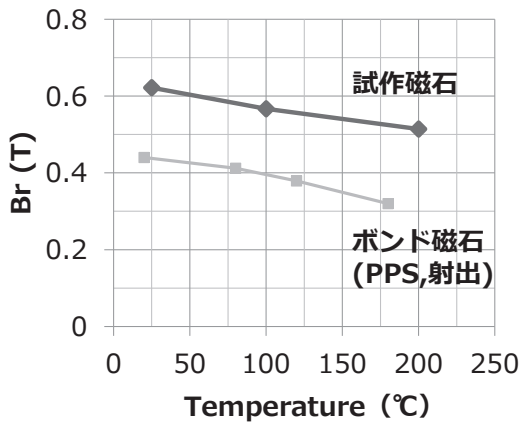


図7 残留磁化の温度変化

長を有し、且つ、高い構造耐熱性と残留磁化の高さを両立していることがわかった。

5-3 複雑形状部品の成形検討

写真2に凹凸や曲面部、薄肉部（肉厚1mm程度）を有する金型を用いて得られた種々の形状の成形体の外観写真を示す。これらの成形体について、き裂や欠けの発生は見られず、ネットシェイプ成形が可能であった。複雑形状の成形には、成形体強度が高いことに加えて、粉末の流動性が重要となる。つまり、流動性が悪いと金型への不均一充填や金型内でのブリッジング発生や粉末滞留が起こるために、局部的に低充填率で強度が低い部分が生じてき裂や欠けの起点となる。流動性は粉末の粒径や形状、粉末間の摩擦などいろいろな因子が寄与するが、最も大きいのが粉末の粒径である。例えば焼結法においては、保磁力を得るために結晶粒を微細化するのに粉末を一般に5 μ m以下に粉砕する。この粉砕粉末は流動性が非常に低く、複雑形状の金型で成形しようとする均質な成形体を得られなくなるため、焼結法においてネットシェイプができない一因となっている。これに対して、本開発工法では、保磁力の向上をHDDR法による結晶粒微細化で行っているが、この場合、



写真2 種々形状の試作品外観

粉末自体の粒径はHDおよびDR反応の進行を妨げない範囲で大きくすることができる。すなわち、高い流動性を得やすい50 μ m以上にすることができ、その結果、複雑形状成形が実現できたといえる。対応できる段差高や肉厚などは粉末の流動性および成形金型の設計を工夫することで改良の余地があると考えられる。

このように樹脂を使用せず、且つ、機械加工を施すことなく多段形状や薄肉のリングなどの複雑形状部品を成形できる可能性を見出した。すなわち、開発した新コンセプトの工法を用いて複雑形状要求と耐熱・耐環境要求を満たすことのできるNd-Fe-B磁石を得ることができる。

6. 結 言

本研究では、Nd-Fe-B磁石のHDDR処理中間体において軟質なFeおよびFe₂Bが母相となる点を利用し、樹脂などのバインダを使用せずに複雑形状のネットシェイプが可能な、従来の焼結磁石やボンド磁石とは異なる新たな高耐熱磁石を開発した。以下に知見をまとめる。

- ①硬度が高く加圧成形ができないNd-Fe-B磁石粉末に対し、850°Cで水素中処理することで樹脂等のバインダを用いずに加圧成形でき、90vol%を超える密度の成形体を得られた。
- ②成形体を真空中熱処理して得られる磁石は、200°Cでも寸法変化や変形を起こさず、従来の耐熱ボンド磁石(PPS樹脂適用品)に比べて約50%高い残留磁化(0.65T)を示した。
- ③凹凸や曲面形状などの複雑形状や薄肉部位を有するリング、円弧形状等をネットシェイプ成形できた。

以上の結果から、開発した磁石は、モータなどの小型・軽量化や低価格化に向けた磁気回路設計で要求される複雑形状化に対応できると考えられる。

今後は、更なる形状自由度の向上および量産スケールでの寸法変動、磁石性能ばらつきの評価、磁石耐熱性、耐環境性等の長期信頼性評価を進めることで、ユーザの具体的なニーズに応えていく。

用語集

※1 ネットシェイプ成形

粉末原料をプレス機や射出機で金型を用いて成形することで、機械加工などの後工程を行わずに製品形状を直接的に得る成形法。

※2 焼結法

磁石の製造方法。粉末原料を40～50vol%程度の低密度に固化し、その後1000℃超の高温熱処理を施してほぼ真密度 (>95vol%) に緻密化させる。低密度固化体の強度が低い点や大きな寸法収縮が起こるため、複雑形状のネットシェイプは難しい。

※3 保磁力

磁石の性能評価指標。この値が大きいほど、より高温まで磁石の機能(磁力線の発生)を維持できる。

※4 残留磁化

磁石の性能評価指標。この値が大きいほど、強力な磁力線を発生でき、モータトルクの向上などで有利になる。

参考文献

- (1) 徳田貴士、真田雅之、森本茂雄、「同期リラクタンズモータにおける高トルク化のための基礎検討」、平成20年電気関係学会関西支部連合大会講演論文集、G4-5、G71 (2008)
- (2) 真田雅之、井上征則、森本茂雄、「フェライト磁石を用いた高性能PMASynRMの構造と特性」、電学論D、131巻12号、pp. 1401-1407 (2011)
- (3) M. Sagawa et. al, "New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited)," J. Appl. Phys., 55, 2083(1984)
- (4) J. J. Croat et.al, "Pr - Fe and Nd - Fe - based materials: A new class of high - performance permanent magnets," J. Appl. Phys., 55,2078 (1984)
- (5) M.Sagawa et. al, "Dependence of coercivity on the anisotropy field in the Nd₂Fe₁₄B - type sintered magnets," J. Appl. Phys., 61, 3559 (1987)
- (6) T. Takeshita, R. Nakayama, "Magnetic properties and microstructures of the NdFeB magnet powder produced by hydrogen treatment," Proc.10th Int. Workshop on Rare Earth Magnets & Their Applications (1989) p551
- (7) S. Sugimoto et. al, "Effect of the disproportionation and recombination stages of the HDDR process on the inducement of anisotropy in Nd-Fe-B magnets," J. Alloys Comp. 293-295 (1999) 862
- (8) 相場彰史 ら、「等方性Nd-Fe-Bプラスチック磁石」、電気製鋼Vol. 59、No.2 (1988) 125
- (9) 武下拓夫、「希土類ボンド磁石の最近の進歩」、粉体工学会誌Vol. 30 (1993) p720
- (10) モリコー社ホームページ (<http://www.mqitechnology.com/jp/isotropic.jsp>)、ボンド磁石用Nd粉末MQP-B、「計算した磁石特性」http://www.mqitechnology.com/jp/downloads/datasheet_XLS/MQP-B-20173-070-eds.xls

執筆者

前田 徹* :アドバンストマテリアル研究所 主席
博士(工学)



渡辺 麻子 :アドバンストマテリアル研究所 主査



山田 浩司 :アドバンストマテリアル研究所
グループ長



*主執筆者