技術

技術委員会より

内外 BM 技術動向

副会長兼技術委員　大森賢次
（住友金属鉱山（株））

2007 年 11 月 19 日から 21 日まで京都工芸繊維大学で粉体粉末冶金協会の秋季大会が開催された。今回は創立 50 周年であり第 100 回講演大会となった。ボンド磁性材料に関わる講演をピックアップして以下にまとめた。(海外の動向は未調査)

硬磁性材料

技術功績賞講演として**三徳の岡田氏**による希土類焼結磁石用原料合金の新製造方法 (ストリップキャスト法) の開発と題した話があった。2005 年の NdFeB 焼結磁石の市場は 8000 ﾄﾝ、三徳では 3800 ﾄﾝの生産。ストリップキャスト法は円柱状溶解鋳造で Nd の偏析 (31.5 － 36%) 問題を解決するために開発されたものである (32% 一定が実現できた)。原理は 500℃における固相晶出をどう制御するかという事である。デンドライトの大きさは、20mm のブックモールドでは 50 μ m 程度であるが、0.2 － 0.5mm 厚さのストリップキャスト (10^3 － 10^4℃ /sec) では 5 μ m 程度である。保有特許は、2639605, 3299630, 3201944, などがあり、2010 年まで有効。現在、AB_5,AB_3 合金に適用中。

特別講演として**インターメタリックスの佐川氏**による NdFeB 磁石と共に 30 年と題した話があった。日本の風土は直感の文化であり、俳句・短歌人口が多いなど他国に無い創造性を見る。また、自分ができる範囲で創造的でありたいとする人々が多い。永久磁石開発の指導原理は､飽和磁化大を狙って Fe ベースが開発されたが、その後は・・・

明治大の山元氏らは $TbCu_7$ 型構造 Sm - Fe - Co - Mn - Ti - Y 系窒化化合物磁石の磁気特性と題して講演した。$Sm_{10}(Fe,Co)_{89-x}$ を $(Mn,Ti)_1Y_x$ で複合置換した。$(Mn_{0.5}Ti_{0.5})Y_{1.3}$ が良好な結果になった。周速度 50m/sec で薄帯を作製し、660℃ 60min 熱処理、420℃ 15h 窒化で保磁力 21kOe、残留磁化 96emu/g が得られた。キュリー温度は 532℃。温度変化は $\alpha(J_r)$ = -0.044%/℃ , $\beta(H_{cJ})$ = -0.49%/℃。Y 添加で結晶粒径が微細化された (23nm ⇒ 13nm)。密度が 6Mg/m³ でのボンド磁石の磁気特性は、J_r= 0.56T, H_{cJ}= 1642.2kA/m, H_{cB}= 405.1kA/m, $(BH)_{max}$= 57.5kJ/m³ であり、150℃における不可逆減磁率は -2.36% であり、MQP-A に比べて改善された。

千葉工大の齋藤氏は SPS 法で作製した Sm - Fe - N 磁石の磁気特性と題して講演した。SFN 粉を SPS 法で固化を試みた。密度は 400℃で 6.8g/cc、600℃で 7.0g/cc(いずれも焼結時間は 5 分)。450℃で α-Fe の析出が始まり、500℃で顕著になった。Zn(SFN 同等の粒径) 添加 (メノウ乳鉢で混合 5%、10%) とすると 500℃で α-Fe の析出始まる。残留磁束密度は 0.7T 程度。

千葉工大の齋藤氏らは冷間圧縮せん断法による SmFeN - αFe 複合磁石の作製と題して講演した。0.2mm 厚の板を試作した。密度は 7.0-7.3g/cc。保磁力は粉末の特性を保持していた。残留磁化は 100emu/g、保磁力は 11kOe、最大エネルギー積は 17.8MGOe となった。鉄粉を添加して複合化したところ飽和磁化は 89emu/g ⇒ 120emu/g に増大した。

戸田工業の山崎氏らは射出成形 SmFeN 異方性ボンド磁石の磁気特性と題して講演した。マグネットローラへの応用を意識した発表であった。EBSP 法 (電子後方散乱解析像法) によれば粒度の揃った 4 μ m 程度の球状粒子はできているが、配向の様子から、一部多結晶になっているものが見受けられる。5%NaCl 溶液で 35℃ 24 時間の発錆試験は良好であった。磁粉の表面処理技術開発を進めつつある。

日立金属の広沢氏らはスパッタ Nd 膜 /NdFeB 表面粒界面における保磁力発現と fcc 相生成機構と題して講演した。焼結磁石を研磨して表面に金属 Nd をスパッタで付け 550℃で熱処理すると保磁力の回復が見られる。$Nd_2Fe_{14}B$ 粒子表面にスパッタして付けた金属 Nd は、スパッタ直後は dhcp 相であるが、アニール後、界面近傍は fcc 相となり、界面から離れた場所では安定酸化物である A-typeNd_2O_3 相と dhcp 相となった。ここで fcc 相は準安定酸化物である c-typeNd_2O_3 相から派生した準安定相であり、$Nd_2Fe_{14}B$ 相との界面エネルギーが寄与して生成したと考えられている。

長崎大の中野氏らは Nd - Fe - B 磁石膜の磁気特性改善に関する検討と題して講演した。Nd-Fe-B 系合金に Zr,Nb,Ga を 0.5at% 添加したターゲットを用いて PLD 法で厚膜を作製した。パルスアニールをした結果、Ga 添加の試料で保磁力が 1,669kA/m と向上した。結晶粒の微細化と均一化が実現できたものと考えられている。

静岡理工科大の小林氏らは微細結晶粒子径 (＜ 3 μ m) の $Nd_2Fe_{14}B$ 系焼結磁石における磁化および減磁過程の解析と題して講演した。平均結晶粒径が 2.98 μ m のものは 1.82 μ m のものより着磁後に着磁可能な多磁区粒子を沢山含んでいる結果となった。1.82 μ m のものでは、最終アニール温度を 773K から 1073K に高めると 1.6T の磁界で着磁されない粒子が多くなっているという結果が得られた。
さらに、直流磁化率測定を用いた結晶粒径の異なる NdFeB 系焼結磁石における磁化過程の解析と題して講演した。粒子径が小さいほど磁壁が動きにくくなっている。磁壁の運動性と保磁力との相関を考えている。

日立金属の広沢氏らは Nd - Fe - Co - B 系合金における HDDR プロセスの DR 過程に伴う微細組織変化と保磁力の関係と題して講演した。$Nd_2Fe_{14}B$ の化学量論組成よりも余剰な Nd は DR 処理時間が 15 分までは NdH_2 の状態で残存し、20 分近傍で脱水素されるとともに $Nd_2Fe_{14}B$ 相の結晶粒界に供給されて保磁力が発現すると考えられている。焼結磁石と同等の保磁力機構と考えられている。

明治大の山元氏らは高保磁力 Didymium - Fe - Co - Nb - V - Y - Hf - B 系急冷薄帯並びにそれらボンド磁石の磁気特性と題して講演した。組成を $Di_{11.0}Fe_{70.3-x}Co_{10}Nb_1V_1Y_{0.7}Hf_xB_6$ (x=0-1.0) として急冷薄帯を作製した。ロール速度 22.5m/s, 熱処理条件 725℃ x 5min のとき J_r= 0.78T, H_{cJ}= 1307.4kA/m, H_{cB}= 540.2kA/m, $(BH)_{max}$= 105.7kJ/m^3, H_k/H_{cJ}=34.1% が得られた。α (J_r)=-0.10%/℃ , α (H_{cJ})=-0.48%/℃。結晶粒子の微細化 (Hf 添加で 53nm ⇒ 33nm) が高保磁力の原因と考えられている。ボンド磁石の特性は、密度が 6.14Mg/m^3 の時、B_r= 0.57T, H_{cJ}= 1263kA/m, H_{cB}= 395.6kA/m, $(BH)_{max}$= 105.7kJ/m^3 であった。

明治大の山元氏らは Sr - Zn - Ni 系 W 型フェライト粉末の磁気特性と題して講演した。組成を SrO・xZnO・(1.5-x)NiO・0.5FeO・8Fe_2O_3 (x=0-1.5) として W 型フェライト粉末の試作を行った。反応焼成温度は 1300℃以上が必要である。粉砕時に SiO_2 を 0.3wt%, CaO を 0.7wt%, $SrCO_3$ を 1.0wt% 添加した結果、975-1050℃で W 相単相を得た。1025℃ x 5min(空気中) で σ_s= 88.7x10^{-6}Wb・m/kg, σ_r= 42.9x10^{-6}Wbm/kg, H_{cJ}= 217.0kA/m であった。平均粒子径は 0.68 μ m であった。

明治大の山元氏らは異方性 $BaFe_2$ - W 型フェライト磁石の磁気特性―第３報―と題して講演した。還元剤 (ステアリン酸 Mg) の添加は W 型単相焼結体を作製する上で有効である。乾燥時間が 2 価と 3 価の鉄の割合を変えるため磁気特性に影響する。ステアリン酸 Mg0.3wt%, SiO_2 0.5wt%, CaO 0.5wt% 添加して仮焼条件 1350℃ x4h in N2, 乾燥条件 180℃ x2h in air, 焼結条件 1180℃ x1.5h in N2, で J_m= 0.48T, J_r= 0.43T, H_{cJ}= 172.2kA/m, H_{cB}=162.7kA/m, $(BH)_{max}$=33.7kJ/m^3, T_c=496℃となった。

日立金属の小林氏らは Ca - La - Co 系 M 型フェライトの合成と磁気特性と題して講演した。Sr 系 M 型フェライトの Sr の一部を La、Fe の一部を Co で置換することで磁気特性を向上させることが出来たと既に報告しているが、さらに高特性化することを目的にして Sr を Ca で置換する実験を行った。$CaCO_3$, La_2O_3, Fe_2O_3, Co_3O_4 を原料として金属元素比が、Ca:La:Co:Fe=1-x: x: y: n-y (0.2 ≦ x ≦ 1.0, 0.0 ≦ y ≦ 1.0, 10.0 ≦ n ≦ 12.0) となるように秤量した。x=0.5, y=0.3, n=10.4 の時に Sr-La-Co 系 M 型

フェライトを大幅に越える磁気特性が得られた。

軟磁性材料

招待講演として**大同特殊鋼の齋藤氏**により電源部品用軟磁性圧粉磁心の高特性化と題して話があった。高電流化に伴い使われる磁性材料がフェライトから金属に変化している。チョークコイルで重要なのは、直流バイアス印加時の高透磁率 (直流重畳特性) と低コアロスである。Fe-9.5Si5.5Al 合金粉末を用いて、相対密度を 0.78 － 0.85 とし、粒子のアスペクト比を 1.27-1.83 として直流重畳特性を調べた結果、アスペクト比が高い場合、初透磁率は高いが高磁界で急激に低下してしまう。むしろ成形密度が高いほど重畳特性は良好な結果になった。Fe-3Si 合金粉を用いて、粒径を 23, 54, 69, 128 μ m として鉄損を調べた結果、粒径が大きくなるとヒステリシス損は小さくなり、結晶粒が小さくなると渦電流損が小さくなるため、54 μ m 付近でコアロスの最小値が得られた。

大同特殊鋼の武本氏らにより Fe - Si 圧粉磁心の結晶粒径と磁心損失の関係と題する講演があった。Fe-3Si 合金粉末を用いて圧粉磁心を作製して結晶粒径と磁心損失の関係を調べた。コアロスはヒステリシス損と渦電流損に分離し、さらに古典的渦電流損を計算で求めて渦電流損から差し引き、磁壁移動による渦電流損失 (異常渦電流損) に分離した。結晶粒が粗大化するとヒステリシス損は減少する傾向が見られるが、異常渦電流損は増大する。結晶粒径が増大するに伴い磁壁幅は大きくなることが分かった。

タムラ製作所の大島氏らにより圧粉磁心の直流重畳特性に及ぼす粉末形状の影響と題する講演があった。成形体密度、粉末のアスペクト比は直流重畳特性に重要であることが報告されている。メカニカルアロイング法で 100%Fe, 6.5%SiFe の球形粉末を作った結果、直流重畳特性が良好になった。アスペクト比はそれぞれ、1.29, 1.5 であった。

ヘガネスジャパンの Persson 氏らは SMC(軟磁性複合材料) の磁気特性と機械的特性の最適化と題して講演した。成形体密度は使用する原材料によって変わるが、7.35 ⇒ 7.5 ⇒ 7.7g/cm3 に増大している。ただ、成形密度は高く出来ても取り出しエネルギーが大きくては生産上問題である。金型の温度を高めておくと取り出しエネルギーを下げることが出来ることがわかった。

住友電工の前田氏らは圧粉磁心材の高周波特性（第６報）と題して講演した。10kHz での鉄損 $W_{1/10k}$ を粒間の渦電流を絶縁層で処理することで 34W から 17W に低減した。粒内の渦電流を低減するためには微粒子化と高抵抗化がある。高抵抗化の試みとしては 2Al 添加があるが、ヒステリシス損が大きいため 29W である。内部潤滑剤が多くなると空隙の影響と思われるがインダクタンスは悪くなる。粒子周りに均一に分布しているコーティングバインダーの影響は少ない。

三菱マテリアルの五十嵐氏らは高密度圧粉磁心用 Mg - Fe - O 被覆鉄粉の作製および観察と題して講演した。ヒステリシス損が大きいことが課題であり、熱処理温度を高めるためリン酸皮膜 (600℃) から MgO 皮膜 (800℃) に変えた。数 nm 厚さのウスタイト構造をしている。鉄粒子の表面を 220℃で酸化させて Fe_3O_4 とする。表面に付けた Mg は Fe_3O_4 と反応して (Mg,Fe)O(最表面は MgO) となる。膜全体の平均組成は $(Mg_{0.8}Fe_{0.2})O$ である。

以上