

## 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))

2008年9月8日から10日までギリシャのクレタ島クノッソスで第20回希土類磁石国際会議が開催された。資料を借用したので、ボンド磁石に関わる講演を中心にピックアップして紹介する。

## 等方性磁石粉

明治大の山元らは  $\{Sm_{10}(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{89.0}Hf_{1.0}\}_{86.2}Ni_{13.8}$  の組成を 50 m/s の速度で急冷し、Ar ガス中 700°C で 60 分、N<sub>2</sub> ガス中 420°C で 10 時間処理して得た。粉末の特性は  $J_r=0.97$  T,  $H_{cJ}=948.6$  kA/m,  $(BH)_{max}=138.6$  kJ/m<sup>3</sup>,  $T_c=536$ °C であった。圧縮成形法でボンド磁石とした場合のエネルギー積は 90.2 kJ/m<sup>3</sup> であった。SPM モータを試作して評価した結果、大気中 100°C での逆起電力損失は MQP-B に比べて優れていることが分かった。

Warsaw 工科大 (Poland) の Spyra らは Ti, Mo, Nb のような高融点金属元素の添加が NdFeB/Fe 磁石の結晶粒子の微細化、均一化、磁壁のピニング力向上に有効であり、磁気特性が向上したと報告した。これらの元素は結晶化の際に粒界に押し出されて結晶成長を押さえる働きをする。異方性磁界には影響するが、磁化の可逆的な損失には影響しないとしている。

Moscow 州立工科大 (Russia) の Savchenko らは急冷法で作製した Nd<sub>2</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>17</sub> 粉に様々な熱処理を施して相および構造の解析を行った。550°C 以下では非晶質で軟磁性、600-660°C では  $\alpha$ -Fe と Fe<sub>3</sub>B 相が約 70%、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相が約 30% 析出して硬磁性として最大値を取り、700°C 以上では  $\alpha$ -Fe 相が増大しかつ粒径の増大も起こって磁気特性は激減した。Henkel plots の結果からも交換結合が 640°C で最大となることが分かった。

NIRDTP (Romania) の Lupu らは急冷法で試作した Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 粉と Nd<sub>9.375</sub>Fe<sub>59.0625</sub>Co<sub>25.3125</sub>Ti<sub>6.25</sub> (3:29) または Sm<sub>11.114</sub>(Co<sub>65.777</sub>Fe<sub>8.888</sub>Cu<sub>10.666</sub>Zr<sub>3.555</sub>)<sub>8</sub> 粉をボールミル粉砕でナノコンポジット磁石として微細組織や磁気特性を測定した。3:29 の場合は粒同士に強い交換結合力が働き保磁力以上の核発生磁界が得られた。SmCo の場合は 10% 混合品では静磁気相互作用が支配的であったが、15% 添加で最大値  $H_{cJ}=9.5$  kOe,  $Br=9.05$  kG,  $(BH)_{max}=295.7$  kJ/m<sup>3</sup> となり、キュリー温度も 72°C 上昇した。

Dayton 大 (USA) の Chen らは急冷法で作製した Nd<sub>13.5</sub>Fe<sub>61</sub>Co<sub>6.7</sub>Ga<sub>0.5</sub>B<sub>6</sub> リボンに Fe-Co を電着したナノコンポジット磁石の保磁力に及ぼす熱処理温度の影響を報告した。保磁力は 300°C 以上で温度上昇に伴い単調に減少した。急速な軟磁性相の結晶成長、硬磁性相と軟磁性相間での相互拡散などがその原因と思われる。

CISRI (China) の Li らは急冷法で作製した Pr<sub>9.5</sub>Fe<sub>70.5</sub>Ti<sub>2</sub>Co<sub>10</sub>B<sub>4</sub>C<sub>4</sub> リボンの相変化と磁気特性を調査した。ロール速度を 12 m/s とし、675°C で 10 分熱処理した結果、 $Br=10.4$  kG,  $H_{cJ}=8.0$  kOe,  $(BH)_{max}=15.4$  MGOe を得た。

NCSR (Greece) の Gjoka らは急冷法で作製した Nd(Fe<sub>0.66</sub>Co<sub>0.28</sub>Ti<sub>0.05</sub>)<sub>9.66</sub> を 950°C で 5 分熱処理した。CaCu<sub>5</sub> の不規則相となり、磁化は 150.9 Am<sup>2</sup>/kg と高い値を示したが、保磁力は 350-400 Oe 程度と低い値にとどまった。

Ural 州立大 (Russia) の Kudrevatykh らは遠心急冷法で R-Fe-B (R=Y, Gd) の粉末を試作した。R=Nd の場合と異なり多くの不均一相が生成した。保磁力は 3.5 kOe となった。

**Thessaloniki 大 (Greece) の Simeonidis** らは界面活性剤を添加したボールミルで  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ナノ粉末を試作した。40  $\mu\text{m}$  の  $\text{Nd}_{1.22}\text{Ti}_{0.45}\text{Zr}_{0.33}\text{Fe}_{14}\text{B}$  を、ヘプタンを溶媒にしてオレイン酸を添加して Ar ガス中で 1-50 時間粉碎した。その結果、15-200 nm の粒子に出来た。最大の保磁力は 10 時間での 4.4 kOe であった。

**Delaware 大 (USA) の Sultana** らは急冷法で試作した  $\text{Sm}_{13}(\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_{82.5}\text{C}_{4.5}$  で  $\text{Br}=8.42\text{ kG}$ ,  $\text{H}_{\text{CJ}}=5.6\text{ kOe}$ ,  $(\text{BH})_{\text{max}}=14.7\text{ MGOe}$  を得た。また、急冷速度を 5m/s として  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.45}\text{Cu}_{0.40}\text{Fe}_{0.15})_5$  リボンを試作した。ボールミルにより高保磁力化を試みたところ、400°C で 133 時間熱処理した結果 44 kOe の保磁力を得た。ただし、この場合支配的なのは粒径ではなく低温での長時間熱処理であると結論付けている。

**Sheffield 大 (UK) の Davies** らは RE-Fe-B 系のナノ結晶について報告した。RE を 75%Nd/25%Pr とし、B を 10%、Zr を 2% として急冷法でリボンを作製した。その結果、 $\text{H}_{\text{CJ}}=1160\text{ kA/m}$ ,  $\text{Br}=0.9\text{ T}$ ,  $(\text{BH})_{\text{max}}=137\text{ kJ/m}^3$  となった。Co を 7% とした結果、 $\text{H}_{\text{CJ}}=1176\text{ kA/m}$ ,  $(\text{BH})_{\text{max}}=119\text{ kJ/m}^3$  と低下したが、 $T_{\text{c}}$  は 350°C に上昇した。

#### 異方性磁石粉

**IFW Dresden (Germany) の Gutfleisch** らは配向したナノコンポジットを実現するために磁界印加が効果的であることを報告した。 $\text{SmCo}_5$  を 500°C 以下の温度で HDDR 処理をする際に磁界を印加しておくことで再結晶時の水素圧力や再結晶化温度が高くなる結果が得られている。磁界が相の安定性に影響を与えると述べている。

**Delaware 大 (USA) の Hadjipanayis** らは最近のナノコンポジット磁石の動きについて報告した。トップダウン方式とボトムアップ方式が使われている。トップダウン方式ではまず等方性の前駆体を作製して熱間加工で配向を実現する方法であり  $\text{Nd}(\text{Pr})\text{-Fe-B}$ ,  $\text{Sm-Co}$ ,  $\text{Sm-Fe-N}$  などで試みられている。ボトムアップ方式では界面活性剤を添加して  $\text{Sm-Co}$  を強力粉碎することで異方性ナノ粒子を作製し、その上に Fe ナノ粒子を化学的に均一に被覆する方法が試みられている。

**Delaware 大 (USA) の Gabay** らは急冷法で試作

した  $\text{Nd-Fe-B}$  粉末と  $\text{Fe-Co}$  フレークを一緒にしてホットプレスで異方性コンポジット磁石の検討をした。微細な粒子の場合は Nd リッチ相と Fe が反応してしまうこと、大きな粒子の場合は静磁気的な相互作用に留まることなどが分かった。

また、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  と  $(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})\text{N}_x$  をホットプレスすることで密度が  $7.44\text{g/cm}^3$  の  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x/\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35}$  コンポジットを試作した。

さらに、 $(\text{Sm,Zr})_x(\text{Co,M})_{100-x}$  と  $\text{R}_{17}(\text{Co,M})_{83}$  を熱間加工した。 $\text{Sm}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Co}_{83}$  で  $\text{Br}=8.5\text{ kG}$ ,  $(\text{BH})_{\text{max}}=14.4\text{ MGOe}$  を得た。

**NIRDTP (Romania) の Lupu** らは急冷法で作製した非晶質  $\text{FeSiB}$  や  $\text{CoFeSiB}$  を  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  急冷粉と一緒に室温で圧縮成形して磁気特性を検討した。10%  $\text{CoFeSiB}$  粉を含んだ系で 7.9kOe の保磁力と  $\text{Mr}/\text{Ms}=0.8$  が得られた。 $\text{FeSiB}$  系では保磁力は 9.1kOe と高い値が得られたが  $\text{Mr}/\text{Ms}=0.55$  に留まった。

**Dayton 大 (USA) の Shen** らは急冷法で作製した  $\text{Nd-Fe-B}$  と  $\alpha\text{-Fe}$  または  $\text{Fe-Co}$  粉末を混合してホットプレスおよび熱間塑性変形を施すことで異方性ナノコンポジット磁石を作製する際に B 添加が有効であることを報告した。 $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{74.4}\text{Co}_6\text{Ga}_{0.5}\text{B}_{5.6}/\text{Fe}_{94.4}\text{B}_{5.6}(97\%/3\%)$  を 8 時間メカニカルアロイングして作製した場合、 $\text{Br}=14.3\text{ kG}$ ,  $\text{H}_{\text{CJ}}=14.26\text{ kOe}$ ,  $\text{H}_k=12.77\text{ kOe}$ ,  $(\text{BH})_{\text{max}}=49.24\text{ MGOe}$  となった。また、 $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{74.4}\text{Co}_6\text{Ga}_{0.5}\text{B}_{5.6}/\text{Fe}_{49.2}\text{Co}_{45.7}\text{B}_{5.1}(97\%/3\%)$  の場合には  $\text{Br}=14.4\text{ kG}$ ,  $\text{H}_{\text{CJ}}=11.8\text{ kOe}$ ,  $\text{H}_k=10.2\text{ kOe}$ ,  $(\text{BH})_{\text{max}}=50\text{ MG Oe}$  となった。

**日立金属の西内** らは HDDR 法で作製した  $\text{Nd-Fe-B}$  系合金の保磁力が急激に増大する際の微細組織の変化を XRD, SEM とともに PLS (ポジトロンライフタイムスペクトロスコピー) を利用して明らかにした。ポジトロン線の平均寿命の測定値を解析することで保磁力が急激に増大する領域とその相の変化に対応関係があることが分かった。即ち、再結晶が完全に終了した後に、 $\text{NdH}_2$  相から水素が抜けて Nd リッチ相となり微細な結晶粒の周りを取り囲むようになり、この相が保磁力の急激な増大に重要な役割をしていることが分かった。

**NIMS の Li** らは  $\text{Nd-Fe-B}$  系焼結磁石と HDDR 粉の粒界を BSE SEM, HRTEM, 3DAP などで調査し

た。その結果、連続した薄い非晶質 Nd リッチが粒界に形成されているが、焼結磁石の場合は粒子間の交換結合を断ち切る Nd と Cu のリッチな相ができていますが、HDDR の場合は僅かに Nd リッチな相になっており弱い強磁性を有し交換結合が完全には断ち切られていないと思われる結果となっていると報告した。

**North-Western Polytech 大 (China) の Luo** らは焼結磁石を水素処理することでボンド磁石へ応用する試みを行った。Nd<sub>11.9</sub>Dy<sub>2</sub>Tb<sub>0.5</sub>Fe<sub>72.4</sub>Co<sub>5</sub>Nb<sub>1.5</sub>Cu<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> 組成の焼結磁石を水素で崩壊させることで 22 MGOe のボンド磁石用粉末を得た。

#### 成形法

**松下電器の山下**らは還元拡散法による Sm-Fe-N 粉と HDDR-Nd-Fe-B を用いて異方性の方向を連続的に制御した径配向希土類ボンド磁石を製造する方法を報告した。あらかじめ面に垂直方向でかつ接線方向に特別な角度を持たせた磁石を押出法で作製し、ある温度に加熱しながら粘弾性による変形でリング状磁石に圧縮成形して 186 kJ/m<sup>3</sup> のエネルギー積を実現した。磁気特性の劣化は殆ど見られなかった。この磁石を用いて 40 W の 8 極 12 スロットの SPMSM を試作した結果、従来のものに比べて優れていることが分かった。

**Magnequench(Shigapore) の Brown** らは急冷法でナノ結晶の (Nd,La)-Fe-B 合金を作製し、ホットプレスでリング状フルデンス磁石とした。La を置換することでエネルギー積が 12 MGOe 以上でかつ 9-12 kOe の保磁力に制御が可能であることから、ハルバック磁化によりコギングトルクや電動工具の騒音・振動を低減できた。また、熱的な変化の安定性にも優れていることが分かった。

**Applied Sciences Jena 大 (Germany) の Topfer** らは MQP-B を湿式粉碎してフィルム状磁石を試作した。100-800 μm の厚さのものはテープキャスト法、10-50 μm の厚さのものはインクによるスクリーン印刷法で作製した。それぞれ 120°C で硬化させた。Br=300-450 mT, H<sub>cj</sub>=300-900 kA/m となった。経時変化測定 (試料形状は d=12 mm, l=5 mm とのこと?) 結果によれば 100°C で 1700 時間後の不可逆減磁率は 30% となった。一方、MQP-S を使った場合は 120°C で 1700 時間後の不可逆減磁率は 2% 程度であった。

**NCSR Demokritos(Greece) の Speliotis** らはスクリーン印刷で作製した NdFeB 厚膜の磁気特性について報告した。30 μm の球状粉 84% を高分子と混練し、せん断速度が 4/s 時に粘度 30,000 cps とした 100-300 μm 厚さのフィルムにした。保磁力は 9.3 kOe、Br は 4 kG、(BH)<sub>max</sub> は 15.1 kJ/m<sup>3</sup> であった。

#### フルデンス磁石

**CISRI(China) の Wang** らは急冷粉を後方押出法でリング状磁石を試作した。金型と磁石の間の摩擦は不均一な変形の原因になり、流れに沿って磁気特性が変化することが分かった。リング内側は外側に比べてせん断変形が大きく、高配向でかつ微細化が進んだ。粉末の境界には大きな等軸晶が見られ、重なり合う構造が見られた。

**Pukyong 大 (Korea) の Kwon** らは急冷法で結晶粒径を数十 nm から数百 nm に変化させて Nd<sub>13.5</sub>Fe<sub>77</sub>Si<sub>1</sub>B<sub>8</sub> 合金粉を作製し、ホットプレス時の温度がダイアアップセットに与える影響を調べた。ホットプレス時の結晶粒が大きい程配向は低下した。溶解と析出をしながら応力誘起による結晶粒の優先成長によって配向が起こっている証拠としている。700°C の場合には十分な溶解と十分な液状の Nd リッチ相が少ないため、また、900°C では弾性率の低下と過大な Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 粒の成長が原因となって、750-850°C で行った場合に比べて配向は低下したと報告している。

**KIPT (Ukraine) の Bovda** らは急冷法で作製した Nd<sub>13.5</sub>Fe<sub>73.3</sub>Co<sub>6.7</sub>Ga<sub>0.5</sub>B<sub>6</sub> 粉末表面に PVD で Fe の薄膜をコートした後、580°C でホットプレスし、さらに 760°C で 70% 熱間加工した。圧力の方向に垂直に硬磁性相と軟磁性相が積層した構造となった。ホットプレス時は H<sub>cj</sub>=13.3 kOe、(BH)<sub>max</sub>=14.1 MGOe であったが、熱間加工後は H<sub>cj</sub>=2.76 kOe、(BH)<sub>max</sub>=15.7 MGOe となった。Br は 8.61 kG から 13.03 kG に向上した。軟磁性相が 1 μm であり交換結合が可能な状態に比べて厚すぎると考えている。

**AMPRI(India) の Narayan** らは Nd-Fe-B ナノ結晶を 800°C で 0.01s<sup>-1</sup> の歪速度で 50% 変形させた。後方押し出し成形で Br=1.18 T, H<sub>cj</sub>=716.0 kA/m、(BH)<sub>max</sub>=234 kJ/m<sup>3</sup> が得られた。計算機シミュレーションの結果と良く一致する結果となった。

**National Chung Cheng 大 (Taiwan) の Chang**らはキャスト法でNd-Fe-B磁石を試作した。組成はNd<sub>9.5</sub>Fe<sub>75.5-x</sub>MxB<sub>15</sub> (M= Mo, Nb, Ta, Ti, Zr) (x=0-4)である。試料は溶解した合金を0.7 mmの棒状に铸込んで作製した。結晶粒径は50-120 nmであり、Nd<sub>9.5</sub>Fe<sub>72.5</sub>Ti<sub>3</sub>B<sub>15</sub>でBr=6.5kG, H<sub>CJ</sub>=10.3 kOe, (BH)<sub>max</sub>=8.7 MGOeとなり、またNd<sub>9.5</sub>Fe<sub>71.5</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>15</sub>でBr=5.9 kG, H<sub>CJ</sub>=14.6 kOe, (BH)<sub>max</sub>=7.4 MGOeとなり、高融点金属が含まれない場合に比べて高特性となった。

#### 焼結磁石の高保磁力化

**東北大の後藤**らはDyを添加したNdリッチ相のNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bに対する濡れ性について調べた。接触角は10°、活性化エネルギーは227.0 kJ/molと見積もられた。これらはCuを添加したNdリッチ相に比べて大きい。Dyが高融点でかつ安定な酸化物が生成されやすいことによるものと考察している。

**信越化学の広田**らはDy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, DyF<sub>3</sub>, TbF<sub>3</sub>などによるNd-Fe-B焼結磁石の粒界拡散を利用して高保磁力化を達成した。磁石の厚さが増すと保磁力増大の効果は徐々に低下したが、表面付近の保磁力は十分増大できるためSPMモータでは最低のパーミアンス領域の配置と一致するので耐熱磁石として十分使えるとしている。

**Sheffield 大 (UK) の Hrkac**らはNdFeB磁石の保磁力におよぼす粒界の役目について報告した。計算機シミュレーションにより(001)面の表面エネルギーにより生じる歪は $\Delta a/a_0=0.02$ であり、0.8 nm離れるとゼロになる。金属Ndリッチ相の存在は格子歪を低減させる働きがある。最低エネルギーの状態はNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bと結晶質Ndリッチ相の間に1.1 nmの厚さで非晶質Ndリッチ相が存在する場合である。

**日立金属の広沢**らはNd-Fe-BとNdの界面を人工的に作製して微細構造と保磁力の関係を調べた。dhcpの金属Ndが、界面ではfccの酸化Ndになり高保磁力化が実現する。酸素は不可避不純物ではあるが、fccの酸化Ndが焼結磁石の保磁力発生に必要なものであるなら僅かな酸素含有は不可欠とみなされる。

#### SmCo系焼結磁石

**EEC(USA) の Marinescu**らは過去2年間の高性能Sm-Co磁石の研究成果について報告した。Sm-Coのバルク磁石では、残留磁束密度の温度係数がほぼゼロになる磁石(18-20 MGOe)、電気抵抗が高い磁石(～1000 μΩ・cm)、ナノコンポジット磁石(SmCo<sub>6.08</sub>Hf<sub>0.2</sub>, H<sub>CJ</sub>=20.8 kOe, Br=6 kG)であり、もう一種はSm-Co系リボン(SmCo<sub>7.1</sub>Ti<sub>0.4</sub>, H<sub>CJ</sub>=9.7 kOe)、ナノ粒子、ナノコンポジット粉である。SmCoをCaF<sub>2</sub>前駆体と一緒に混合して焼結磁石を作ることによって従来品に比べて30%電気抵抗を上昇できた。2.5%添加でBr=10.8 kG, H<sub>CJ</sub>>25 kOe, (BH)<sub>max</sub>=27.1 MGOeとなった。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と一緒にして475℃でホットプレスしたガラスボンド磁石では1000 μΩ・cmが得られた。Pr-Fe-B急冷粉をNdF<sub>3</sub>, DyF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>と一緒にホットプレスした磁石では電気抵抗が200%以上上昇し、磁気特性はBrが10.5-11 kGに低下したものの15 kOe以上の高保磁力が実現できた。

**CISRI(China) の Li**らはSmCo<sub>2:17</sub>焼結磁石を試作するためにHD法を利用した。水素圧力依存性を調べた結果、Sm量が増大すると水素化が起こりやすくなった。Sm(Co<sub>0.65</sub>Fe<sub>0.25</sub>Cu<sub>0.08</sub>Zr<sub>0.02</sub>)<sub>7.4</sub>組成でBr=1.12 T, H<sub>CB</sub>=810 kA/m, H<sub>CJ</sub>>2065 kA/m, (BH)<sub>max</sub>=226 kJ/m<sup>3</sup>, H<sub>k</sub>/H<sub>CJ</sub><0.45の特性を得た。

**Dayton 大 (USA) の Liu**らは高温で使用する磁石として、希土類にTm, Yb, Luを用いたR<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>やR<sub>2</sub>(Co,Fe)<sub>17</sub>磁石を検討した。キュリー温度、飽和磁化が大きいばかりでなく温度係数が正であるため400℃付近での磁気特性は室温時に比べて高い特性を有する。

#### おまけ

**Jozef Stefan Institute (Slovenia) の Kobe**らは磁界がCaCO<sub>3</sub>の結晶相に与える影響を報告した。1.2 Tの磁界を印加することでCaCO<sub>3</sub>はcalciteに比べてaragoniteやvateriteとして固液界面に析出することが分かった。aragoniteは管の壁に弱く突いているため簡単に取り除くことが出来る。スケール付着を磁界処理で実現できたとしている。

以上