

技術委員会より

内外 BM 技術動向

日本ボンド磁性材料協会 大森 賢次
専務理事

2008年11月10日から14日までテキサス州オースチンで第53回3M会議が開催された。Journal of Applied Physics vol.105に論文が掲載されたので、ボンド磁石に関わる内容を中心にピックアップして紹介する。

国立中正大(台湾)のChangらは液体急冷法で $\text{MM(A)}_{9.5}\text{Fe}_{78.5}\text{Ti}_2\text{B}_{10}$ と $\text{MM(A)}_9\text{Fe}_{79.5}\text{Co}_{2.5}\text{Ti}_{11}\text{B}_8$ の薄帯を試作した。相は、いずれも2:14:1と $\alpha\text{-Fe}$ [$\alpha\text{-(Fe,Co)}$]であった。 $\text{R}_{9.25}\text{Fe}_{79.25}\text{Co}_{2.5}\text{Ti}_{11}\text{B}_8$ [R=MM(A), MM(B), MM(C)]薄帯の場合は Fe_3B 相も現れた。結晶粒の大きさは15–40 nmであった。最適条件での磁気特性は、 $\text{MM(B)}_{9.25}\text{Fe}_{79.25}\text{Co}_{2.5}\text{Ti}_{11}\text{B}_8$ ナノコンポジット磁石で、 $B_r=9.6\text{kG}$, $H_{cJ}=8.6\text{kOe}$, $(\text{BH})_{\text{max}}=18.2\text{ MG Oe}$ であった。ここで、MM(A): $71\text{Pr}27\text{Nd}2\text{Ce}$, MM(B): $25\text{Pr}75\text{Nd}$, MM(C): $8\text{Pr}32\text{Nd}4\text{Ce}56\text{La}$ である。

同じく液体急冷法で $\text{SmCo}_{7-x}\text{V}_x$ 薄帯を試作した。 $x=0.1\text{--}0.3$ の場合、40 m/sの線速度で TbCu_7 型となった。Vは2e siteを占めており、かつ、結晶粒径は200–400 nm ($x=0.1$)が40–100 nm ($x=0.3$)に微細化された。その結果、 $\text{SmCo}_{6.7}\text{V}_{0.3}$ では $H_{cJ}=11.5\text{kOe}$ となった(SmCo_7 では1.9 kOe)。また、Cを微量添加したところ、 $\text{SmCo}_{6.9}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}$ で、 $\sigma_r=58.7\text{emu/g}$, $H_{cJ}=13.5\text{kOe}$, $(\text{BH})_{\text{max}}=9.3\text{MG Oe}$ となった。

NIMSのLiらは $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{73}\text{Co}_8\text{B}_{6.5}$ 組成のHDDR粉の粒界を水素処理の色々な過程でHRSEM, HRTEMおよび磁区の動きをローレンツ法で観察した。その結果、高保磁力粉では磁壁がNdリッチな粒界に強くピン止めされていることを見出した。

北京工大のZhangらは、ボールミル法で試作した $\text{Sm}(\text{Co}_{0.74}\text{Cu}_{0.12}\text{Fe}_{0.1}\text{Zr}_{0.04})_{7.6}$ 粉を用いて、結晶構造

と磁気特性を調査した。非晶質状態粉末を1023K以下で熱処理すると TbCu_7 型であり、1023K以上で熱処理すると $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型と CaCu_5 型の混合体になった。保磁力は923Kで熱処理すると12.7kOeであり、1223Kで熱処理すると5.6kOeに減少した。SPS法でバルク化した結果、平均粒径32 nmで TbCu_7 型となり、 $J_r=0.49\text{T}$, $H_{cJ}=14.2\text{kOe}$, $J_r/J_s=0.63$ となった。ナノ結晶粒間で交換結合が働き、773Kで2.7kOeの保磁力を示した。

テキサス大のYueらは、表面活性剤を添加してNd-Fe-Bナノ粉末を試作し、粒径分離を行った。その結果、一部非晶質化した約10nmと100 nmの2種類となった。室温の保磁力はそれぞれ0.1と1.5 kOeであった。温度を200Kまで下げると $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の異方性が高まり、大きな粒子で50%の保磁力増加が見られた。

北京工大のLiuらは、SPS法と従来の焼結法で作製したNd-Fe-B磁石の耐食性試験を行った。塩基性電解液では耐性があるが、弱酸あるいは塩水中では腐食し易いことが分かった。ただ、SPS磁石は微細な組織になっているため従来の焼結品で見られる粒界腐食が抑えられ耐腐食性は良好であった。

デラウェア大のHadjipanayisらはヘプタンを溶媒、オレイン酸を滑剤に用いてボールミルでナノ粉を試作した。粉碎時間とともに保磁力は増大し、4時間で2.3kOe($\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{17}$), 18.6kOe (SmCo_5)を得た。透過電顕で調べた結果、粉末は平均粒径5-6nmの狭い粒度分布であり、銅をめっきした炭素格子の上に自己集合し、磁界印加で更に整列が進んだ。

デラウェア大のHadjipanayisらは、 $\text{Pr}_{14.5}\text{Fe}_{79.5}\text{B}_6$

急冷粉を粉碎し、NdF₃, DyF₃, CaF₂などの微細なフッ化物を5wt%混合して650°Cでホットプレス、800°Cでダイアップセットして磁石を試作した。CaF₂では変化が無かったが希土類では僅かにフッ化物が分解した。これらフッ化物の添加で残留磁化が僅かに減少したが、電気抵抗は200%以上増大し、保磁力はCaF₂, DyF₃, NdF₃でそれぞれ15.3, 17.1, 17.7 kOeと増大した(ちなみに、添加物なしでは14.5kOe)。

テキサス大のRongらは、メカニカルアロイングでSmCo₅/α-Feナノコンポジット粉末を、Fe量を変化させて試作した。リコイルループの膨らみが、Fe量が増加すると増大した。この膨らみの大きさは活性化体積の逆数に直線的な関係となり、熱擾乱に関係していることが分かる。

千葉工大の齊藤らは、Sm量を15–27.5 at.%変化させて液体急冷法でSm-Fe薄帯を試作した。保磁力はSm量と熱処理温度に強く依存した。Sm_{22.5}Fe_{77.5}薄帯を973Kで熱処理してSm₅Fe₁₇相を実現した結果、保磁力は40kOeを超える結果となった。

デイトン大のChenらは、メカニカルアロイングとホットプレスでナノコンポジット磁石を試作した。使用した組成はSm(Co_{1-x}Fe_x)_zとSm[(Co_{1-x}Fe_x)_{1-y}Fy]_z z=5.6–4.7, x=0–0.575, y=0–0.08である。等方性Sm(Co_{0.834}Fe_{0.167})_zではzが5.6から14.7に増大するに伴い、B_rは6から9.1 kG, (BH)_{max}は3から13.8 MGOeとなった。H_{cJ}は12 kOe(z=6)から3.3 kOe(z=14.7)と減少したが、35%の軟磁性相があっても交換結合が働いていることが分かった。Sm(Co_{1-x}Fe_x)_{1-y}Fy]_zでは磁気特性の結果から、y=0.04とz<7.6の条件下で何らかの組織が見られ、TEMやSEM/EDSでの観察結果によればz>8.5では(2:17)硬磁性相とFe-Co軟磁性相があることがわかった。

アイオワ州立大のWuらは、液体急冷法(25m/sの線速度)でMRE₂(Fe,Co)₁₄B+ZrC(MRE=Nd+Y+Dy)非晶質を試作した。750°Cで15分間熱処理した結果、B_r=7.2 kG, H_{cJ}=12.7 kOe, (BH)_{max}=10.8 MGOeを得た。638°Cで保持時間を変えて調べた結果、4.5–6分の狭い熱処理時間で、(BH)_{max}, B_r, H_{cJ}が0.96MGOe, 5.2kG, 2.7kOeから5.7MGOe, 7.2kG, 8.5kOeに劇的に変化することが分かった。6分以

上で熱処理した試料を分析した結果、~5nmのZrとCに富んだ粒子と、1–2nm厚さの薄い粒界層が2-14-1の硬磁性相を取り囲んでいることが判明した。ただし、11分以上の熱処理時間で薄い粒界層は消失することが分かった。

日立金属の深川らは、Nd-Fe-B焼結磁石の表面に金属Ndを2μmの厚さでコートして400–600°Cで熱処理する際に、金属Ndの上にTaをコートしたものとしなないもので磁気特性を評価した。Taコートしたものは熱処理により改善は見られなかったが、Taコートなしでは改善が見られた。TEM観察の結果、Taコートした場合は、Ndは金属Nd(dhcp)であり、Taコートなしの場合は、立方晶のNdOx(fcc)が支配的であった。適当な酸素量が保磁力発生に重要である。

CIMAV(Mexico)のGalindoらは、メカニカルアロイングで試作したナノ構造を有するPrCo₅とYCo₅の高温磁気特性を調査した。240分間メカニカルアロイングした後、1103Kで1–2.5分間真空中熱処理し、水中急冷した。平均粒径は20nmであり、室温での保磁力は0.79MA/m以上、レマネンスエンハンスメントも見られた。保磁力の温度依存性は結晶磁気異方性の温度変化と一致しており、PrCo₅の方がYCo₅に比べて大きいことが分かった。

ネブラスカ・リンカーン大のValivetiらは、共晶である(Sm_{0.09}Co_{0.91})₉₇V₃組成の合金を急冷することで、Coの析出を抑えてSm₂Co₁₇相を形成することを試みた。急冷の結果、5kOeの保磁力と高いレマネンス比が得られた。しかし、Vを添加するため磁化は減少しエネルギー積は4.3MGOeに留まった。SmCo₇相はCoの粒に沿って成長している。

アイオワ州立大のTangらは、ZrCを添加したMRE₂(Fe,Co)₁₄B粉末(MRE=Nd+Y+Dy)をガスアトマイズ法で試作した。ZrやZrCの添加は非晶質化を効果的にした。SEM観察によれば、粒子は32μmより小さく、均一で平均粒径1.5μm程度の等方性の結晶粒で成り立っている。XRDによれば極僅かな非晶質相が観察できた。700°Cで15分ほど熱処理すると結晶の微細組織が少し変化した。磁気特性は大きく改善された。M-T測定によれば僅かな2:17相が熱処理で無くなり、全て

2:14:1 相になった。45 μm 以下の粉末が 90wt% であった。(BH)_{max} は粒度で変化し、5 μm から増大し、20-25 μm の大きさで最大値を取り、それ以上の大きい粒子では減少した。20-25 μm の粒子を 700°C で 15 分間熱処理した結果、(BH)_{max} は室温で 9.6MGOe、200°C で 5.6MGOe となった。

国立中正大(台湾)の Guo らは、SmCo_{7-x}Nb_x (x=0-0.6) 薄帯を液体急冷法で試作した。x=0-0.3 の場合 30-40 m/s の高速で作製すると TbCu₇ 型になった。Nb は 2e サイトを占有する傾向がある。保磁力は、SmCo₇ では 1.9kOe であったが SmCo_{6.8}Nb_{0.2} 薄帯で 10.2kOe に劇的に変化した。今回の最高特性は $\sigma_r=54.4\text{emu/g}$ $H_cj=10.2\text{kOe}$ であった。

ネブラスカ・リンカーン大の Skomski らは、容易面で大きな異方性を有する Sm₂Fe₁₄B などの材料をナノ構造で旨く組み合わせることで異方性エネルギーは半分になるが、一軸異方性を有する材料になる可能性を報告した。

日立製作所の小室らは、フッ化物溶液法で、Dy を粒界表面に偏析させた Nd-Fe-B 焼結磁石を試作した。0.1-0.2wt% 作用させて熱処理した結果、残留磁化の大きさはそのまま保磁力が 1.3 倍になった(11kOe から 13kOe)。Dy の偏析は粒子表面から約 250nm 内であった。粒界近傍の領域で保磁力の制御が可能である。マイクロ磁気分析によれば、Kronmuller の式で求められる磁気異方性が減じられる粒界からの距離は 1, 2 単位胞であり小さいことが分かった。

モナシュ大(AU)鈴木らは、液体急冷法で試作した非晶質 Fe₇₄Nd₅B₁₈Cr₃ 合金の硬磁性化の研究を中性子回折でした。加熱速度を 1.7×10^{-2} K/s とした場合、Fe₃B/Nd₂Fe₂₃B₃、1.3 K/s とした場合、Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B を経て Fe/Fe₂B/Nd_{1.1}Fe₄B₄ となった。2つの準安定な中間状態は硬磁性の直接的原因と考えられる。IVA-VIA の金属を添加して硬磁性の調査をしたが、Cr など 3d 遷移金属のみが保磁力向上に効果的であった。正方晶の Fe₃B と Nd₂Fe₁₄B 相の c 軸のミスマッチが Cr 添加で減じられ、Fe₃B に異成分の Nd₂Fe₁₄B を核成長させることが硬磁性化のメカニズムである。

シェフィールド大(UK)の Liu らは、液体急冷法で得た (Nd/Pr)(Fe/Co)B のレマネンスエンハンス

メントを磁化曲線と Henkel プロットで調査した。交換結合は硬磁性相内の軟磁性相の増加で改善された。温度上昇で交換結合距離が広がり、交換結合は強められた。リコイル透磁率は交換結合の改善により大きくなった。Fe の Co 置換および (Fe,Co) 軟磁性相の導入が漏れ磁界を減ずる以外に交換結合を強めることを示している。

EEC(USA)の Liu らは、Sm-Co 磁石を 10⁻⁵torr の真空中に 550°C で 240 時間放置した場合、表面は空気中での酸化程度であったが、影響を受けた領域は極小さく、1-2 μm の Sm 欠損した酸化層と 10-20 μm の酸素が透過した複雑な層であることを見出した。第 2 層には過剰な Sm 欠損は見られなかった。エネルギー積の減少は最高使用温度である 100°C でも 10% 以下であった。真空中 700°C で 240 時間ベーキングした後の残留磁束密度は、550°C で 8.5% 減であった。宇宙探検に必要な電気的な推進力として 400°C 以上の温度でかつ 10⁻⁵torr の真空中で信頼性のある材料が求められている。

NIRD(Romania)の Lupu らは、液体急冷法で試作した Nd₁₅Fe₇₉B₆ と Nd₁₆Fe₇₈B₆ のナノ結晶硬磁性薄帯と水中紡糸法で得た直径 100-125 μm の Fe_{77.5}Si_{7.5}B₁₅ と Co_{68.25}Fe_{4.5}Si_{12.25}B₁₅ の非晶質軟磁性線をポールミルにかけ、SPS 法でコンポジット磁石とした。Br は 4.8-5 が 6.2-6.5kG に、(BH)_{max} は 24-25 が 27-29MGOe に増大した。Nd リッチな急冷薄帯の保磁力は 20kOe 以上であったが、SPS でわずかに減少した。粉末の混合状態に比べて SPS 後は粒間の交換結合が働き、粉末間での静磁気的な結合も見られる。

長崎大学の中野らは、PLD 法で Ga 添加の Nd_{2.6}Fe₁₄B 異方性厚膜を試作した。Ga 添加なしの場合に比べて H_{cj}=850kA/m、Br=0.95T、(BH)_{max}=150 kJ/m³ と高特性となった。

東北大の佐久間らは、Nd₂Fe₁₄B 結晶の粒界の (001) 面の電子構造を第一原理計算で研究した。その結果、(001) 面のある Nd イオンの結晶場 A₂⁰<r>² は負でありニュークリエーションサイトになることが分かった。

東北大の杉本らは、スパッタ法で Nd-Fe-B 薄膜を形成した後、表面を酸化させ、その上に Nd を堆積させて 250-650°C で熱処理した。酸化によって

保磁力は減少したが、Ndを堆積した後350°Cで熱処理した結果保磁力は回復した。HRTEM観察の結果、酸化後はfcc-NdOが形成され、350°Cでの熱処理後はNd₂Fe₁₄Bとhcp-Nd₂O₃の間に4nm厚さのアモルファス相(Nd₂O₃とα-Nd)が出来て応力緩和がなされていることが分かった。

国立中正大(台湾)のChangらは、0.9mm直径に鑄込んで試作したNd_{9.5}Fe_{72.5}Ti_{3-x}M_xB₁₅(M=Nb, Zr;x=0-3)で、TiをNbかZrで適量置換すると相の構成が変わり、微結晶サイズが200から50-100nmになることを見出した。その結果、Nd_{9.5}Fe_{72.5}Ti₃B₁₅でH_{cj}=6.2kOe, (BH)_{max}=5.6MGOeだったものが、Nd_{9.5}Fe_{72.5}Ti_{3-x}M_xB₁₅でH_{cj}=6.7-15.4kOe, (BH)_{max}=6.0-8.2MGOeと改善された。最高特性は、Nd_{9.5}Fe_{72.5}Ti_{2.5}Zr_{0.5}B₁₅合金でB_r=6.6kG, H_{cj}=9.6kOe, (BH)_{max}=8.2MGOeとなった。最も高い保磁力は、Nd_{9.5}Fe_{72.5}Nb₃B₁₅でH_{cj}=15.4kOe [B_r=5.9kG, (BH)_{max}=7.0MGOe]であった。

国立中正大(台湾)のChangらは、液体急冷法で試作した[(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{0.725}Pt_{0.275}]_{100-x}B_x(x=14-18)薄帯の研究をした。熱処理後、H_{cj}は3.4kOe(x=14)から6.2kOe(x=18)となった。最高特性は、[(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{0.725}Pt_{0.275}]₈₅B₁₅でB_r=10.1kG, H_{cj}=5.4kOe, (BH)_{max}=15.7MGOeであった。一方、活性化体積はBが増加すると減少した。V=41.33×10⁻¹⁹cm³(x=14)からV=21.71×10⁻¹⁹cm³(x=18)に減少した。軟磁性相の減少と強い交換結合によるものである。

CIMAV(Mexico)のHidalgo-Gonzálezらは、40m/sの線速度の液体急冷法でY_{0.5}Sm_{0.5}Co₅のナノ結晶薄帯を試作した。XRDの結果は、CaCu₅型の六方晶を示した。1-5μmのデンドライト組織が見られた。初磁化カーブはニュークリエーション型であり、H_{cj}=12kOe, J_r/J_s=0.67であった。

以上