

## 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

2010年1月18日から22日までワシントンで第11回 Joint MMM-Intermag Conference が開催された。Journal Applied Physics の1 May vol. 107 (2010) に論文が掲載されたのでボンド磁性材料に関わる内容を中心にピックアップして紹介する。

## 硬磁性材料

北京工大の Zhang らは、ボールミル粉碎した  $\text{SmCo}_5$  粒子を SPS の技術を用いてパルク状に加工し、そのナノ結晶磁石の特性を調べた。XRD で  $\text{CaCu}_5$  構造が確認出来た。TEM で調べた平均結晶粒径は約 40 nm であった。保磁力は 2.85 T、飽和磁化は 0.71 T、残留磁束密度は 0.5 T となった。773 K の温度で保磁力は 0.9 T を保持し、保磁力の温度係数は  $-0.15\%/\text{K}$  と熱安定性に優れた特性を示した。

中国科学院の Liu らは、 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Zr})_{7/\alpha}(\text{Fe}, \text{Co})$  ナノ磁石をメカニカルアロイングした後、熱処理して作製した。軟磁性相は2つの異なる工程で導入した。一つは、破碎した  $\text{SmCo}_{6.8}\text{Zr}_{0.2}$  粉を異なる割合の鉄微粉と混合して粉碎する方法、もう一つは、破碎した  $\text{Sm}(\text{Co}_{6.8}\text{Zr}_{0.2})_{1-x}\text{Fe}_x(x=0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75)$  粉を直接粉碎する方法である。XRD によれば、熱処理した前者では  $\text{SmCo}_7$  相と  $\alpha(\text{Fe}, \text{Co})$  相が見られ、熱処理した後者では  $\alpha(\text{Fe}, \text{Co})$  と鉄含有量で異なる  $\text{SmCo}$  硬磁性相が見られることが分かった。大変強い交換結合が硬磁性相と軟磁性相間に働き、最も大きなエネルギー積は、前者で 11.3 MGOe、後者で 10 MGOe となった。Henkel プロットによれば、前者では強い粒間の交換結合が見られた。不可逆的な核生成磁界の原因は粒界の欠陥により異方性磁界が低減するためである。

テキサス大の Poudyal らは、オレイン酸とオリルアミンを界面活性剤としたヘプタン溶液中で 20 時間ボールミ

ル粉碎することで  $\text{SmCo}_x$  ( $x = 3.5, 4, 5, 6, 8.5, 10$ ) ナノ粒子を作製した。粉碎時間と遠心分離条件を制御することで粒度分布が狭く異なる粒子径 (浮遊物の最小粒径は 6 nm, 3 時間静置後の粒径は 20 nm) が得られた。Sm 量が多くなるとナノ粒子は不安定になった。保磁力は Co 量が多く、粒子径が大きいほど増大した。ナノ粒子の硬磁性化には粒子径と組成が複雑に影響していることが示唆される。

デラウェア大の Gabay らは、Sm-Co 相と Co 相を含む複合磁石を高エネルギーミルで Sm-Co および Sm-(Co, Fe, Mn) 粉をミクロンサイズの Co 粉と混合して 1:5 と 2:7 の化学量論組成にして作製した。混合はアルゴンまたはヘプタン中で行った。これらの粉は 650°C で固め、続いて 800°C で塑性変形させた。Sm-Co の前粉碎と粉碎雰囲気は組織と磁気特性に顕著な影響を与えた。ヘプタン中でブレンドした場合は、1:5 相と Co 相で作ったもので 2-17 相が現れるがそのまま残る。界面活性剤としてオレイン酸を加えると、均一で細かな組織になる他に酸化が進む。アルゴン中でブレンドした場合は、1:5(2:7) 相と Co 相で作ったものが、2:17 マトリックス中に 80 nm 程度の Co が埋め込まれた組織を示した。新しく形成された 2:17 相は温間加工で 1:5(2:7) に誘起された構造を引き継いでいない。アルゴン中で混合したもののほうがヘプタン中で行ったものより磁気特性的に優れているものの、 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn})_5$  粉を前駆体として用いた場合に比べてエネルギー積は小さい。最も高い値は、残留磁束密度 8.8 kG、保磁力 6.3 kOe、エネルギー積 13.1 MGOe であった。

中国鋼鉄研究総院の Guo らは、40 m/s の速度で液体急冷して得た  $\text{SmCo}_{7-x}\text{Ta}_x(x=0-0.6)$  薄帯の組織と磁気特性に及ぼす Ta の効果を調べた。Ta なしの場合 1.9 kOe であった保磁力が  $x=0.3$  で 9.8 kOe となった。ただし、それ以上 Ta を増加させても効果は薄かった。XRD によれば、 $x<0.3$  では  $\text{TbCu}_7$  構造を示し、 $x>0.3$

では副生成物として TaCo<sub>3</sub> が見られた。リートベルト解析結果から、Ta は TbCu<sub>7</sub> 構造の 2e サイトを占める傾向があることが分かった。

中国科学院の Wang らは、保磁力の温度変化が異なる 2 つの Sm(Co, Fe, Cu, Zr)<sub>z</sub> 薄帯の磁気特性と磁気粘性について調べた。保磁力の温度変化が異常な試料 A の磁化は、室温では単相のようにふるまうが、温度を上げて測定するとナノコンポジット磁石のような振る舞いをする。保磁力の温度係数が負の試料 B の磁化は、全ての温度範囲でナノコンポジット磁石の振る舞いをする。磁気粘性は不可逆磁化過程で主に決定した。試料 B では低磁界、高温で磁気粘性係数 S(H) に余分な小さなピークが現れた。セル境界における Cu の量と分布が保磁力、磁化、磁気粘性の温度依存性に関係があることが分かる。

北京工大の Zhang らは、Tm<sub>2</sub>(Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>17</sub> ナノ粒子を、SPS を用いて 973 K で 5 分間、500 MPa の圧力下でバルクに成形して構造と磁気特性を調べた。XRD によれば、Tm<sub>2</sub>(Co<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>)<sub>17</sub> 合金はインゴット、焼結体いずれでも Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> 構造であった。TEM で観察した Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> ナノ結晶の平均粒径は 35 nm であった。残留磁束密度は 300 K に比べて 573 K と高い値を示した。残留磁束密度の温度係数は正であることが分かる。異方性磁界は 3.8 T であり、純粋な Tm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> の 2.3 T に比べて非常に高い値である。焼結磁石の保磁力は 1150 K での最適熱処理で 0.25 から 0.354 T に増大した。

東海大(台湾)の Chang らは、ホイール速度 40 m/s の液体急冷法で得た Sm(Co<sub>0.97</sub>M<sub>0.03</sub>)<sub>x</sub>C<sub>y</sub> (M = Hf と Zr; x = 5-9; y = 0-0.15) 薄帯の磁気特性、相展開、微細構造を調べた。XRD によれば Sm(Co<sub>0.97</sub>M<sub>0.03</sub>)<sub>x</sub> 薄帯に見られる主相は 1:5(x=5, 5.5), 1:5 と 1:7(x=6, 6.5), 1:7(x=7, 7.5), 1:7 と 2:17(x=8), 2:17(x=8.5, 9) であることが分かった。結晶粒径は x=5-9 で 200-500 nm であった。Sm(Co<sub>0.97</sub>M<sub>0.03</sub>)<sub>x</sub> 薄帯 (M = Hf と Zr) の磁気特性はその相の形成に主に支配される。C を少し添加すると結晶粒径は 10-50 nm と微細化されるので磁気特性は改善される。Sm(Co<sub>0.97</sub>Hf<sub>0.03</sub>)<sub>7.5</sub>C<sub>0.1</sub> 薄帯の最適条件での磁気特性は Br = 6.9 kG, iHc = 9.2 kOe, (BH)<sub>max</sub> = 10.0 MGOe であった。Sm 量が少ない場合は Hf と C が多く必要で、Sm(Co<sub>0.94</sub>Hf<sub>0.06</sub>)<sub>9</sub>C<sub>0.15</sub> 薄帯では Br = 6.8 kG, iHc = 6.2 kOe, (BH)<sub>max</sub> = 7.2 MGOe であった。

テキサス大の Rong らは、2.5 kG の磁界中でボールミル粉砕して SmCo<sub>5</sub> ナノ粒子を作製し、異方性ボンド磁

石を試作した。構造と磁気特性から磁界補助のボールミルによる SmCo<sub>5</sub> の c 軸の配向が分かる。結晶粒径は 15 nm 以下に制御された。組織の形成はボールミル中の冷間接合時に磁界が影響するため生じると思われる。粉砕された粒子は磁界中で圧縮成形してバルク状のナノ構造 SmCo<sub>5</sub> ボンド磁石とした。密度 6 g/cm<sup>3</sup> で 2.6 MGOe とエネルギー積は小さいが、XRD で c- 軸が整列していることが示され、磁気測定でも確認できた。

北京工大の Liu らは、SPS の方法を用いて、MQP-UG を WC りつぽに入れ、630°C で 3 分間、400 MPa の圧力でホットプレスを行い、それに続く熱間据え込み加工で Nd-Fe-B ナノ粒子のバルク状等方性及び異方性磁石を作製し、工程の条件や高さの減じ率が構造や磁気特性に与える影響を調べた。ホットプレス後の磁気特性は密度が 7.59 g/cm<sup>3</sup> で残留磁束密度が 0.725 T, 保磁力が 1614.4 kA/m, エネルギー積が 98.48 kJ/m<sup>3</sup> であった。昇温速度 50°C /min で 700°C まで上げ、15°C の降温速度で処理することで 80% 高さを減じた場合、XRD で (001) 回折ピークが支配的であり c- 軸が整列していることが分かる。80% 減ずる最適条件で加工した結果、結晶粒径は幅 30-50 nm, 長さ 300-500 nm となり、残留磁束密度は 1.492 T, 保磁力は 1,004 kA/m, 最大エネルギー積は 400 kJ/m<sup>3</sup> となった。これまで報告されたナノ構造を有する Nd-Fe-B 磁石では最高値である。

デラウェア大の Cui らは、Sm<sub>17</sub>Co<sub>83</sub> 合金をヘプタンとオレイン酸中で 5 時間高エネルギーボールミル処理を行って、予備粉砕および熱処理なしで、一工程で結晶学的に異方性の SmCo<sub>5</sub> ナノ薄片を作製した。強い [001] 配向を薄片面に垂直に有する。ナノ薄片の厚さは 8-80 nm, 長さは 0.5-8 μm である。オレイン酸はナノ薄片形成に重要な役割を果たしている。オレイン酸がない場合は 2-30 μm の磁氣的に等方性の等軸晶となった。保磁力は約 5.3 kOe であった。オレイン酸を 15% 含む溶媒では密に詰まったケバブ状のナノ薄片となり、15% 含む溶媒ではお互い分離したナノ薄片となった。面内 TEM で観測した結果ナノ薄片は 4-8 nm の結晶粒で構成されている。異方性 SmCo<sub>5</sub> ナノフレークの保磁力は約 18 kOe となった。

デイトン大の Shen らは、バルク磁石を作製するための PrCo<sub>5</sub> ナノ結晶粒粉を、界面活性剤を用いた高エネルギーボールミルで作製した。ナノ薄片の結晶粒径は ~10 nm であり、粒子径は厚さ nm, 幅数 μm であった。保磁力は 6.67 kOe であった。200-525°C で 170 MPa の圧力下でバルク磁石とした。200°C で圧力をかけて作製

した密度  $6.26 \text{ g/cm}^3$  の磁石の保磁力は  $5.22 \text{ kOe}$  であった。保磁力の低下は酸化の影響である。密度は圧縮温度が高くなるに伴い増大し、理論密度の  $92\%$  ( $7.70 \text{ g/cm}^3$ ) に達する結果が得られた。

九工大の竹澤らは、UV 光を使った Kerr 効果の高解像磁区観察顕微鏡で HDDR 粉の磁区観察と磁化過程について調べた。12 分間 DR した粉末に  $1 \text{ kOe}$  の磁界を印加したところ急激な磁壁移動が観察できた。粒界で生じているピンギ力が高保磁力のためには不十分である。なぜなら、12 分の DR 時間では粒界に Nd リッチ相が無いところがあるためである。14 分以上の DR 時間で  $1 \text{ kOe}$  の磁界では磁壁移動が見られなくなった。HDDR 粉の高保磁力は磁壁のピンギによることが分かる。

中国鋼鉄研究総院の Li らは、液体急冷粉の後方押出法でラジアル配向の Nd-Fe-B 磁石を作製した。場所による微細組織、磁気特性、結晶の配向度などを調べた。磁気特性は底で  $Br=13.0 \text{ kG}$ ,  $H_{cJ}=6.26 \text{ kOe}$ ,  $(BH)_{\max}=34.40 \text{ MGOe}$ , 中部で  $Br=13.24 \text{ kG}$ ,  $H_{cJ}=8.69 \text{ kOe}$ ,  $(BH)_{\max}=39.60 \text{ MGOe}$  と僅かに増大し、上部で  $Br=9.15 \text{ kG}$ ,  $H_{cJ}=15.90 \text{ kOe}$ ,  $(BH)_{\max}=17.59 \text{ MGOe}$  と急激に減少した。上部の磁気特性と XRD のデータは等方的に固化した物に極めて近い結果になった。押出の最初のところでは組織化するのが難しく、上部では最初の組織が保持されるものと思われる。断面で見ると、内部では薄片形状が見られ、内部では長く伸びた粒径になり、外側では小片形状の粒子になっている。上部では小片形状のみである。円周方向の表面磁束の均一性は焼結磁石に比べて良好である。粒界の滑りと粒子の回転、溶液中での析出、ナノ粒子の a- 軸方向への優先成長などによると思われる。

中国科学院の Ding らは、 $\text{Nd}_{14.4}\text{Fe}_{78.4}\text{Co}_{1.3}\text{B}_{5.9}$  焼結磁石の微細組織と磁気特性に及ぼす Dy 拡散の効果を調べた。DyF<sub>3</sub> をボールミルでナノスケールに粉碎し、ストリップキャストで作製した合金粉をエタノールで超音波洗浄した後、硝酸でエッチングし、DyF<sub>3</sub> を含むエタノール溶液に浸したのち乾燥して  $1173 \text{ K}$  で、2 時間 Ar 中で熱処理した後、粉末冶金法で焼結磁石を作製した。TEM によれば急激に固化した粒間相が粒界拡散で最適化されていることが分かる。Dy の分布の様子と残留磁束密度が一定に保たれていることから Dy が粒界に好んで存在して保磁力を高める理由になっていることが考えられる。残留磁束密度は殆ど変わらずに、保磁力は  $1.1 \text{ kOe}$  増大した。残留磁束密度の低下は  $14.1$  から

$13.92 \text{ kG}$  であり、エネルギー積は  $46.4$  から  $47.4 \text{ MGOe}$  に増大した。

北京大の Han らは、HDDR 過程での不均化時間を短縮して異方性  $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$  磁石粉を作製した。不均化時間を 30 分とした場合、残留磁束密度は  $0.93 \text{ T}$  で、異方性の度合い  $M_r/M_s$  は  $0.75$  であり、c- 軸の高い配向を示した。それに対して、不均化時間を長くした場合は等方的になった。棒状の構造が不均化時間 30 分で見られた。これは不均化時間を長くすると球状に変わった。棒状の不均化された微細構造は配向に非常に重要と考えられる。

アイオワ大の Tang らは、焼結磁石  $[\text{Nd}_{0.45}(\text{Y}_3\text{Dy}_1)_{0.25}\text{Fe}_{14}\text{B}]_{2.8}$  を試作し、磁気特性と微細構造を調べた。微細組織は  $10 \mu\text{m}$  の  $\text{MRE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (2-14-1) 相と RE リッチ粒界相で構成されていた。焼結により、Y は 2-14-1 の内側に、Nd は外側に偏析した。室温のエネルギー積は  $25.4 \text{ MGOe}$  であり、同様の組成をもった液体急冷法で作製した等方性の値に比べて 2 倍である。残留磁束密度と保磁力の  $27$  から  $127^\circ\text{C}$  の間の温度係数はそれぞれ  $-0.150$ ,  $-0.632\%/^\circ\text{C}$  であった。これらの値は液体急冷粉に比べて、特に保磁力の温度係数は、非常に大きい。元素の分離が関係しているものと思われる。

マグネクエンチテクニカルセンターの Chen らは  $1\text{-}10 \mu\text{m}$  の粒径を有する等方性の Nd-Fe-B ナノ粒子粉を液体急冷法およびジェットミルを用いて作製した。組成は  $\text{Nd}_{11.9}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_{82.6}\text{B}_{5.5}$  であり、まずは液体急冷法で厚さ  $25\text{-}50 \mu\text{m}$  の薄帯を作製し、破碎によって平均粒径  $200 \mu\text{m}$  にし、さらにジェットミルで平均粒径  $5\text{-}6 \mu\text{m}$  の微粉とした。粒度分布は、 $D_{10}=2 \mu\text{m}$ ,  $D_{50}=6 \mu\text{m}$ ,  $D_{90}=11 \mu\text{m}$  であり、磁気特性は  $Br=8.82 \text{ kG}$ ,  $H_{cJ}=9.5 \text{ kOe}$ ,  $(BH)_{\max}=15.3 \text{ MGOe}$  であった。磁性流体、インク、マイクロマシーン、柔軟なシートなどへの応用が期待できる。

アラバマ大の Park らは、 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{50}$  の  $\tau$  相の飽和磁化と結晶磁気異方性エネルギーを第一原理で計算し、 $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$  の試作品で得た測定値と比較した。理論的には、磁気モーメントは  $2.37 \mu\text{B/f.u.}$ , エネルギーは  $0.259 \text{ meV/f.u.}$  ( $1.525 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ) となった。この結果から、最大エネルギー積は  $12.64 \text{ MGOe}$ , 異方性磁界は  $38 \text{ kOe}$  と計算できる。試作品の飽和磁化は  $98.3 \text{ emu/g}$  であり、エネルギー積は  $4.7 \text{ MGOe}$  であった。飽和磁化は理論値 ( $144 \text{ emu/g}$ ) の約  $70\%$  である。



フランス国立科学研究センターの Laslo らは、 $\text{SmCo}_5$  の Co を Ga または Al で置換して結晶磁気異方性に及ぼす効果を調べた。Ga や Al 置換で飽和減磁は大きく減ずるが、結晶磁気異方性は大きくなった。保磁力は Ga, Al 置換でそれぞれ 4.5 T, 6 T になった。保磁力機構は  $\text{SmCo}_5$  と異なりピニング型になっている。

長崎大の福永らは、異方性の HDDR-NdFeB/ RD-SmFeN ハイブリッド磁石の混合割合を変えて初期減磁を組織的に評価した。NdFeB 磁石の減磁率は SmFeN 粉を加えることで顕著に改良されることが分かった。また、NdFeB と SmFeN 間の磁氣的相互作用のためそれぞれの粉末の単純平均値に比べて減磁が大きくなること分かった。これらの減磁の傾向は既に報告している等方性磁石の場合と同じように、初期減磁は室温および暴露温度における減磁曲線から予測できることが分かった。

高麗大の Park らは、Nd-Fe-B 焼結磁石の粒間相である Nd リッチ相の微細構造の焼結後の熱処理変化について調べた。約 2-3 nm の結晶を有する六方晶  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  と立方晶  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  およびアモルファス相の混合体が焼結体および最初の熱処理で観測された。次の熱処理で六方晶  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  から立方晶  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  への変換し、これが主相との結晶学的な関係で最適な状態となる。Nd-Fe-B 主相の (001) または (100) と立方晶  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  の (110) との間で格子のミスマッチが減ぜられることが磁気特性向上の一つの理由である。

国立中正大の Hsieh らは、液体急冷法で作製した  $\text{SmCo}_{7-x}\text{M}_x$  ( $\text{M} = \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}; x = 0-0.6$ ) 薄帯の結晶構造及び磁気特性を調べた。 $\text{SmCo}_{7-x}\text{Ta}_x$  ( $x = 0-0.3$ ) 薄帯では  $\text{TbCu}_7$  構造が出来ているが、 $\text{SmCo}_{7-x}\text{M}_x$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}; x = 0.1-0.6$ ) 薄帯では 2:17 相が少量見られる。準安定相である 1:7 相を安定化するには VIB 族よりも VB 族が優れていることを示している。リートベルト解析結果によれば、Ta, Cr, Mo は 1:7 相の 2e サイトを占め、Ti, Zr, Hf, Nb, V と同じように異方性磁界を高めることが分かる。置換量を 0.6 にした場合の保磁力は、 $\text{SmCo}_7$  では 1.9 kOe であったが Ta で 11.3 kOe, Cr で 6.6 kOe, Mo で 7.5 kOe となった。ただし、残留磁化は全ての 3 元系で低下した。

東海大(台湾)の Chang らは、直径 1.1 mm 長さ 15 mm の形状に急冷した  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{72.5-y}\text{Ti}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cr}_y\text{B}_{15-x}\text{C}_x$  ( $x = 0-1; y = 0-3$ ) 磁石の磁気特性と微細組織を研究した。熱磁気測定結果によれば、 $x \leq 0.5, y = 0-$

3 では主に 2:14:1 相で構成されていることが分かる。 $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{72.5}\text{Ti}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{B}_{15}$  の B と Fe を微量の C と Cr でそれぞれ置換すると結晶粒の微細化され、顕著な磁気特性の増大が見られる。最適な磁気特性は  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{71.5}\text{Ti}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cr}_1\text{B}_{14.5}\text{C}_{0.5}$  磁石で、 $B_r = 5.9 \text{ kG}, iH_c = 8.2 \text{ kOe}, (BH)_{\text{max}} = 7.2 \text{ MGOe}$  となった。

プエルトリコ大の Cedeno-Mattei らは、コバルトフェライトナノ粒子を単磁区サイズできちんと調整するため、超常磁性粉の選択的溶解と単磁区ナノ粉の磁气的分離により寸法に敏感な相の分離技術について報告した。寸法を制御した条件で合成したナノ粉をまず酸性溶液に濃度と時間を精密に設定して浸ける。その後、磁気的な方法で、水中で分離する。得られた保磁力は 9.4 kOe となった。超常磁性部分を取り除き、単磁区の領域で平均粒径を大きくした結果である。

ジョゼフステファン研究所(スロベニア)の Soderznic らは、 $10 \phi \times 8 \text{ mm}$  形状で 90% 以上の配向度を有する  $(\text{NdDy})_{14}(\text{FeCo})_{79}\text{B}_7$  焼結磁石を 1 気圧の水素気流中に保持して崩壊する様子を調べた。最初の割れは約 1 時間後に見られた。その後取り出して  $400^\circ\text{C}$  で脱ガスし、割れの様子を調べた。鑄造合金の場合には無秩序な割れが生じ、細かな粉末が得られるが、配向している磁石の場合は粒界の Nd リッチ相を通じて水素が侵入し、表面から 20 - 30  $\mu\text{m}$  入ったところでは c 軸に沿った粒内割れが生じた。

筑波大の Sepehri-Amin らは、 $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$  の  $\text{Nd}_{10.9}\text{Pr}_{3.1}\text{Fe}_{77.4}\text{Co}_{2.4}\text{B}_{6.0}\text{Ga}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}$  焼結磁石に Dy を蒸着した後、熱処理で生じる Dy の拡散について調べた。 $900^\circ\text{C}$  で蒸着し、その後 Ar 中  $500^\circ\text{C}$  で熱処理した結果、保磁力は 1043 kA/m から 1623 kA/m に増大した。粒界を詳しく調べた結果、Dy 処理なしでは粒界の Nd リッチ相が連続していないのに対して、Dy 処理したものでは、磁石表面付近では粒界層が約 4.4 nm の厚さで連続しており、400  $\mu\text{m}$  内部では粒界付近で Dy 置換が生じていることが分かった。粒界の厚い Nd リッチ相は主相の Nd が Dy 置換された後、外に吐き出され生じたものと思われる。拡散した Dy は主相粒の表面と Nd リッチ粒界層で均一に存在する。

## 軟磁性材料

バージニア州立大の Carroll らは、硫酸鉄、硫酸コバルト水溶液を水素化ホウ素ナトリウムとクエン酸ナトリウム水溶液で還元して非晶質  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  ナノ粒子を合成

した。Co 量を 0 から 100 at% の増大すると飽和磁化は 152 から 48 emu/g に減少した。450 と 600°C での熱処理で結晶サイズは増大した。

カーネギーメロン大の Jones らは、誘導プラズマトーチで  $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{97}\text{V}_2\text{Nb}_1$  ナノ粒子を合成し、室温から 900°C で等時酸化した。粒子は異なる温度で 3 段階に酸化されることが分かった。初めの酸化層は室温で 3 nm 厚さの Co フリーであった。Co は Fe とは別に酸化するようであった。

天津大 (中国) の Wang らは、Co を含むナノ結晶合金 (ファインメット) について調べた。Co なしのファインメットに比べて高温で良好な軟磁気特性を示したが、Co なしのものに比べて室温での透磁率が極めて低い。この原因を調べたところ、Co なしのものに比べて、磁気異方性は同等であるが、磁歪定数が大きいためである。

インド工科大 (ガンディナガル) の Parekh らは、マグネタイトナノ流体を連続化学工程で合成した。XRD と TEM 観察によればそれぞれ 9.83 および 9.9 nm の大きさのスピネル構造をしていることが分かる。磁界と温度の関数として熱伝導率を測定した結果、4.7% の体積率で磁界印加によって 30% 向上することが分かった。これは連続 3 次元のジッパー状構造が磁界によって形作られるからである。温度依存性の観点では 25-65°C の範囲で特に向上はなかった。

中国科学院の Fu らは、 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05}]_{100-x}\text{Nb}_x$  ( $x = 3.6-4.4$ ) において Nb 量によるガラス化について調べた。Nb が 4.3 at.% のとき共晶融点に対して効果的であった。銅の鋳型で 4 mm 直径の棒状のバルク金属ガラス  $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05}]_{95.7}\text{Nb}_{4.3}$  が得られた。この材料は飽和磁化が 0.77 T と高く、保磁力は 2.5 A/m と低い値を示した。

カーネギーメロン大の Miller らは、ガラス形成材を低減することで、高温で、高飽和磁束密度で使えるナノ複合材料を試作した。 $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{79.5+x}\text{Nb}_{4-x}\text{B}_{13}\text{Si}_2\text{Cu}_{1.5}$  ( $x = 0-4$ ) を 28 mm 幅で 20  $\mu\text{m}$  厚さの薄帯とし、トロイダルコアとした。熱処理でナノ結晶とし、応力を取り除いた結果、最大磁束密度は  $x=4$  で 1.76 T,  $x=3$  で 1.67 T となった。また、20 kHz の周波数で 0.2 T 時の鉄損は 10 W/kg 以下となった。

中国科学院の Sun らは、 $(\text{Co}_{0.89}\text{Fe}_{0.057}\text{Nb}_{0.053})_{100-x}(\text{B}_{0.8}\text{Si}_{0.2})_x$  ( $x = 22-30$ ) 金属ガラス化に及ぼす B と Si

の効果調べた。過冷却液体の熱安定性は B と Si の量が  $x=24$  から 28 になるにつれて増大し、それに伴い液相温度が低下する。従って 3.5 mm 直径の金属ガラスが合成できた。高いガラス化の他に Co 基金属ガラスは中程度の飽和磁化 0.51-0.72 T, 低保磁力 0.4-1.5 A/m, 1 kHz で 1 A/m の磁界印加で初透磁率 22, 340-29, 570 という優れた軟磁気特性を示した。

東北大の児玉らは、ヒドラジンを還元助剤として用い、ポリオール法で Fe-Ni ナノ粒子を合成した。ポリオールの種類で粒子径、結晶径、結晶相などが変わる。エチレングリコールと 1-ヘプタノールで合成したものの飽和磁化はそれぞれ 73 emu/g と 83 emu/g であった。また保磁力はそれぞれ 41 と 123 Oe であった。前者は熱処理後 27 Oe に低下した。磁気特性は使用したポリオールに関わらず似たような結果であったが、メスbauer測定の結果によればエチレングリコールを用いた場合のみパーマロイ単相であることが分かった。

東北大の檜山らは、バルクと同等の磁気特性を有する六角形の Fe-Co 板を合成した。大きさは約 8  $\mu\text{m}$  であり、アスペクト比は 5.4 であった。エチレングリコール-金属塩-水酸化ナトリウム系で得た中間物を減量することで得た。固形中間物を 673 K で水素中還元した得た物の飽和磁化と保磁力はそれぞれ 220 emu/g と 25 Oe であった。高周波の応用に使う場合、これらの粒子の大きさを減じ、アスペクト比を高めることが要求されるので形状制御を工夫した。核形成剤を使うことで形状、大きさ、アスペクト比を自由に制御できるようになった。その結果、厚さが数百 nm で長く伸びた板を形成することが出来た。高周波応用に最適であると考えられる。

デラウエア大の Khurshid らは、オレイン酸とオレイルアミンを含むオクタデセン中でペンタカルボニル鉄を熱分解することで、結晶質の酸化鉄で覆われた金属ナノ鉄粒子を合成した。還流時間、温度、鉄前駆体の投入温度、界面活性剤の濃度などを検討した。XRD と磁気測定結果によればこれらの粒子は酸化に対して非常に安定であることが分かった。

逢甲大 (台湾) の Tsay らは、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSMO) とポリマーの複合体の複合誘電率、複合透磁率、および反射損に対するカーボンナノチューブ (CNT) の添加効果を調べた。マイクロ波吸収体は LSMO 粉、CNTs とエポキシ樹脂の混合体を成形硬化して作製した。複合誘電率と複合透磁率は空洞摂動法で測定した。複合誘電率は CNT 添加量とともに増大し、透磁

率の虚数部は周波数の増大に伴い減少した。80 wt% の LSOM 粉と 2 wt% の CNT で作った複合体は最適特性を示し、3 mm 厚さで 9.5 GHz で -22.85 dB の吸収ピークを取り、-10 dB の吸収バンド幅は 3.3 GHz となった。

電子科大 (中国) の Liu らは、低温度焼結した M 型  $Ba(ZnTi)_xFe_{12-2x}O_{19}$  の微細組織と特性に及ぼす  $Zn^{2+}$  と  $Ti^{4+}$  の影響について調べた。 $Zn^{2+}$  は 2b サイトに入り、飽和磁化は  $x$  の増大に伴い減少した。3-5 wt% の  $Bi_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$  ガラスは 900°C にまで焼結温度を低下させる。この温度は銀ペーストと一緒に加熱するに理想的である。SEM と XRD によれば、約 1  $\mu m$  の均一な結晶粒であること、5 wt% のガラスを添加で 4.85 g/cm<sup>3</sup> と高いことが分かった。また飽和磁化は 308 kA/m の磁界印加で 63.5 emu/g であり焼結温度の上昇に伴い増大した。

Dong-Hyan Electronics (韓国) の Lee らは、数 10 MHz から 1.5 GHz の周波数領域で高周波ノイズ電流を低減するのを高めるため、柔軟性のある EMI フィルターのインピーダンスの周波数特性を調べた。巻いたフィルムフィルターのインダクタンスは従来のフェライトビーズに比べて非常に低い。しかし、33-125 MHz 以上では透磁率の実部の高い周波数依存性のためフェライトビーズを超える。高められたインピーダンスは主に 210-550 MHz でのロールされた厚いフィルム状フィルターの増大したインダクタンスによる。高い周波数での高められた透磁率は圧延された厚いフィルム状フィルターの増大したインダクタンスと抵抗に帰する。インピーダンスの高い周波数依存性は・・・データ信号線から発せられるノイズは 50 MHz から 1.5 GHz の周波数バンドでコモンモードノイズフィルターとしてフレキシブル厚膜フィルターを使うことで効果的に低減できる。

電子科大 (中国) の Mu らは、 $MgTiO_3$  をドープした  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$  を固相反応で作製し、磁気特性、誘電特性を調べた。 $MgTiO_3$  のドープは透磁率の周波数特性を高めることが分かった。すなわち 5 wt% ドープすることで、カットオフ周波数が 0.33 GHz から 1.8 GHz 以上に高めることが出来た。300 MHz 以上で透磁率の実数部が 16.1 から 5.4 に低下したが、透磁率の虚部が事実上低減出来た。誘電率は 17 で変わらず、誘電損失が 300 MHz から 1.8 GHz で大きく低減した。高周波アンテナに有効である。

GND 大 (インド) の Singh らは、マロン酸鉄銅  $Cu_3[Fe(CH_2C_2O_4)_3]_2 \cdot 9H_2O$  の加熱分解を 1073 K まで空気を流しながら様々な物理化学的手法で行った。433 K で前駆体はマロン酸銅とマロン酸鉄の中間体になる。548 K でこれらは  $CuO$  と  $\alpha-Fe_2O_3$  になる。623 K で、固相反応で  $Cu$  フェライト  $CuFe_2O_4$  になる。従来のセラミック法に比べて低温で生成される。33 nm の単分散ナノ粉となった。飽和磁化は 2783 G であり、キュリー温度は 709 K であった。これらの値が小さいのは超微粉によるものと考えている。

逢甲大 (台湾) の Yang らは、2-18GHz の周波数帯で  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  (LSMO) とエポキシ樹脂の複合体のマイクロ波吸収特性を調べた。ペロブスカイトの負の帯磁率が 4-18 GHz 帯域で得られた。空洞摂動法で 7.5-14 GHz の負の帯磁率を確認した。80 wt% のフィラーを含む複合体は厚さ 2 mm とした場合、10.5 GHz で 23 dB, 10 dB 以上の吸収バンド幅が 1.5 GHz となった。