

内外 BM 技術動向

日本ボンド磁性材料協会

専務理事 大森賢次

2010年8月29日から9月2日まで Sloveniaで 21th Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and their Applications が開催された。Proceedings を借用できたので、ボンド磁石に関する内容を中心にピックアップして紹介する。

日立金属の西内らは、HDDR 処理した Nd-Fe-B 合金粉の粒界領域の特性を明らかに

するため陽電子消滅寿命及び同時計測ドップラブロードニングの測定をした。

DR 処理時間を変えて得られた保磁力の変化に対して、陽電子消滅平均寿命および“variance”の変化が大変良く対応することが分かった。高保磁力材では40%以上の陽電子消滅がNdリッチ相中で生じていることを実証した。粒界の微細構造のみならず、高保磁力化に関係するNdリッチ相の

組成についても重要な情報が得られる。

九工大の竹澤らは、紫外光によるカー効果を用いた高解像顕微鏡で HDDR 処理した Nd-Fe-B 粉の磁区観察を行った。ナノスケールの磁区観察が可能である。粒界に Nd リッチ相が欠乏している低保磁力磁石では、磁化反転が幾つかの粒で同時に生じる。一方、高保磁力磁石では、粒内で単独に磁化反転が生じる。HDDR 磁石の高保磁力は粒界における磁壁ピンニングによるものであることが分かる。

ELECTROTECHNICAL INSTITUTE(Poland) の LIPIEC は、熱間塑性加工で異方性の Nd-Fe-B 磁石を作る際に使われる液体急冷粉の粒子サイズの影響を調べた。高配向を実現するためには、MQ II プロセスに使用する粒子サイズに臨界径があることが分かった。MQP-A の場合は $58 \mu\text{m}$ であった。粒子サイズが小さい場合 MQ II 後に結晶粒が急激に大きくなり保磁力が低下した。 $58 \mu\text{m}$ の粒子を使った場合、異方性磁石として、 $J_r=1.41\text{T}$, $H_{cJ}=780 \text{ kA/m}$, $(\text{BH})_{\text{max}}=390 \text{ kJ/m}^3$ が得られた。

NSC KIPT(Ukraine) の AVRAMENKO らは、液体急冷法で作製した Nd-Fe-B 薄帯を用いて室温大気中で線引き加工と圧延を行い固化した。成形体の厚さは $500 \sim 55 \mu\text{m}$ であり、機械的に安定であり、磁気的には等方的であった。示差走査熱量測定を行った結果、 $600 \sim 650^\circ\text{C}$ 付近で発熱ピークが見られた。熱処理した試料の保磁力は低下し、減磁曲線に 2 相の影響が見られた。過酷な変形は Nd₂Fe₁₄B 相に部分的な分解を生じさせるものと思われる。

Delaware 大 (USA) の CUI らは、15wt% のオレイン酸を界面活性剤として用いた高エネルギーボールミルで、高アスペクト比の多結晶ナノ結晶の RCo₅ ナノフレークを一工程で作製した。不均一で大きな単結晶粒子の滑り面である (001) に沿った割れを介してマイクロサイズの単結晶フレークが最初に形成された。サブミクロンのフレークに連続する割れが形成された。さらに粉碎することで、小傾角粒界を有する多結晶のサブミクロンフレークが形成された。最後に、 $6 \sim$

80nm 厚さで $7 \sim 8\text{nm}$ の結晶粒径を有し、アスペクト比が $10^2 \sim 10^3$ の RCo₅ の異方性多結晶ナノフレークが [001] 配向で形成できた。SmCo₅ と PrCo₅ の保磁力はそれぞれ、 $16.3 \sim 17.7 \text{ kOe}$ と 4.7 kOe であった。

Dayton 大 (USA) の SHEN らは、ナノコンポジット磁性体を作るための効果的なナノ技術を開発するため、界面活性剤を用いた高エネルギーボールミルで PrCo₅ ナノフレークを作製した。PrCo₅ のバルク磁石はこのナノフレークを上手く固めて作製した。ナノフレーク作製技術と固化技術を改良することで、バルク磁石の保磁力は以前に報告した 5.25 kOe から 7.23 kOe に 38% 向上した。さらに向上が可能である。履歴曲線を測定した結果、層状構造のバルク磁石は弱い磁気異方性を示した。

東北大の秋屋らは、Nd-Fe-B 焼結磁石の保磁力に及ぼす低温熱処理の効果について報告した。Al を含む試料における Cu の添加効果について詳しく調べた。同一試料を用いて、熱処理温度を 400°C から 710°C まで 10°C ずつ順次上昇させて保磁力の変化を調べた。Cu を添加した場合には、添加されない場合に比べて大きな変動が見られた。

CNRS(France) の RIVOIRARD らは、共晶組成に近い Nd-Fe 合金を選んで液相一固相の変態に及ぼす磁界の影響を調べた。高磁化と低融点であるため高温ファラデー天秤を用いた液相一固相転移の磁気測定が比較的容易になる。 1.5T/cm の傾斜磁界の下で共晶合金 Nd-Fe の固化を行った。磁界印加により、 $1^\circ\text{C}/\text{T}$ 高温に固化温度が移動した。金属学的解析の結果、不連続な棒状の共晶が初期の Nd デンドライトや羽毛状の微細構造とともに見られた。磁界の方向に平行な Nd のデンドライトの一方方向凝固が特に高磁界下で証明された。

AMPRI(India) の NARAYAN らは、ナノコンポジットの α -Fe + Nd₂Fe₁₄B 合金を最適化するため、Nd_{1.6}Fe₁₄B+0.5Ga と Nd_{1.8}Fe₁₄B+0.5Ga の組成を有するナノコンポジット磁石を液体急冷法で作製し、得られた粉末を円柱状に成形し、 750°C と 800

$^\circ\text{C}$ の温度に於いて異なる歪速度で熱間塑性加工した。磁気特性は VSM で測定した。組織の異方性は XRD で測定した。Nd 量を低減すると磁気異方性は減少した。保磁力には目立った変化はなかったが、Nd 量の減少とともに磁化は増大した。 $25 \sim 30\%$ の磁気的な配向が Nd_{1.8}Fe₁₄B+0.5Ga 組成で見られたが、Nd_{1.6}Fe₁₄B+0.5Ga 組成では殆ど見られなかった。

Institute of Precision Mechanics(Poland) の DEREWNICKA らは、Nd-Fe-B 合金の熱間塑性加工を 780°C で行った。Nd_xFe_{94-x}B₆($x=8, 18 \text{ at}\%$) をそれぞれ 60% まで熱間塑性加工した結果、それぞれの B_r と $(\text{BH})_{\text{max}}$ は 0.88 T と 30 kJ/m^3 および 1.17 T と 250 kJ/m^3 になった。磁気異方性の指標である J_r/J_i は 1 から 1.56 に増大した。一方、Nd_{13.6}Co_{6.6}Ga_{0.6}B_{5.5}Fe_{73.7} を 30% と 65% に熱間塑性加工したところ、それぞれの B_r と $(\text{BH})_{\text{max}}$ は 0.99 T と 168 kJ/m^3 および 1.46 T と 316 kJ/m^3 になった。指標はそれぞれ 1.24 と 1.83 となった。TEM の観測結果によれば無秩序な等方性粒が結晶配向とともに平らに伸びた結晶粒になっていることが分かる。MFM による磁区観察結果によれば、塑性加工の方向に平行に磁区の伸びが見られた。

Institute of Chemistry(Serbia) の GRUJIĆ らは、エポキシ樹脂をバインダーとした圧縮成形法で Nd-Fe-B 磁粉 (NM-B Ningbo Haixin 社製) を用いたボンド磁石を作製して機械特性を調べた。磁粉の特性は $B_r=8.2\text{kG}$, $H_{cJ}=8.7\text{kOe}$, $(\text{BH})_{\text{max}}=13.1\text{MGoe}$ であった。磁粉の割合を 15-95wt% で変化させて機械特性および磁気特性を測定した。

NCSR' Demokritos'(Greece) の GJOKA らは、NdFeB 磁粉を用いたボンド磁石を成形するにあたり、バインダー量を低減するためモノマーの注入法という新しい技術を用いた。このモノマーはどのような形状でもコートが可能であり、その場で高分子化し、固化される。低粘度の溶媒を用いることでコート厚さを約 50% とし、磁粉含有量を 80-85% 以上に増大できた。結果は、最終密度が 6.5 g/cm^3 , $B_r=517\text{mT}$, $H_{cJ}=362.5$

kA/m, $(BH)_{\max}=62 \text{ kJ/m}^3$ となった。

CISRI(China) の LI らは, 径方向に配向した NdFeB リング磁石を微細な結晶粒を有する液体急冷粉を用いて後方押出加工法で作製した。SEM 観察結果によれば, 粒界は多くの小さな穴でできていることが分かった。この穴は Nd リッチ相が金属組織試料作製中に腐食してできたものと分かった。粒界は液体急冷粉の境界に相当する。この境界が及ぼす局所的な変形および均一な変形への効果について討論された。断面写真によれば, リング内側は薄片状の粒であり, リング内部は長く伸びた粒であり, リング外側は粒子状粒であった。粒子状の粒のみはリングの上端で観察された。磁気特性は底面から中頃に沿って増大し, 上端で急激に低下した。

KIMS(Korea) の KIM らは, Nd-Fe-B 焼結磁石を 0.5 ~ 2.5mm 程度にハンドミルで砕き, 室温で 1 気圧の水素ガス中に 1 時間ほど曝し, 810°C に加熱して 1 時間ほど保持し, その後, 水素ガス圧力を 50torr に低下し, 10^{-5} torr で 0.5 時間保持し, その後室温に急速に冷却することで脱水素, 再結合を行った。HDDR 粉は 200-500nm の微細粒で構成されている。粉末の保磁力は約 12kOe に改善された。HDDR 粉を用いて作ったボンド磁石の保磁力は 11kOe であり, 100°C での不可逆減磁率は 5% であった。モータまたは他の応用品に 100°C まで使えることになる。

NIMTE(Chinese Academy of Science) の LIN らは, 750°C から 950°C で熱間塑性加工した NdFeB 磁石の磁気特性と機械特性を研究した。850°C 以上で加工した場合, Nd リッチ相は押し出され, 沢山の小さなボール状となって金型の壁に付着していた。その結果, 結晶粒の配向は低温での加工に比べて劣った。また, 密度も 1% 減少し, B_r は 1.42 T から 0.72 T に減少した。粒界の減少と, 大きな $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒による結合力低下が機械強度低下の理由と考えられる。

愛知製鋼の三嶋らは, Dy を使わずに Nd-Cu-Al の粒界拡散によって 18 kOe の保

磁力を有する低価格 NdFeB 異方性粉を d-HDDR 法で作製することに成功した。酸化防止のため粒子表面にコートを行うことで, 磁束のロスが 120°C, 1000 時間の環境下で -5% 以下となり, 従来品に比べて 6% 改善できた。この新しい異方性ボンド磁石を使うことで, 耐熱性に優れ, 低価格の自動車用小型モータの製造が可能になった。

日立金属の野沢らは, 角形性を改善するため, 配向した異方性の微粉末を圧縮成形したものに対して HDDR 処理を施した。その結果, サブミクロン粒でできたポーラスなバルク磁石を得た。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の結晶配向はポーラスな磁石で保持されており, さらに緻密化するためホットプレスをした。 $\text{Nd}_{14.2}\text{Fe}_{70.8}\text{Co}_8\text{B}_{6.5}\text{Ga}_{0.5}$ の試料では, ホットプレス前は $d=5.61\text{g/cm}^3$, $B_r=0.88\text{T}$, $H_{cJ}=995\text{kA/m}$, $H_k/H_{cJ}=0.70$ であったが, ホットプレス後は, $d=7.65\text{g/cm}^3$, $B_r=1.24\text{T}$, $H_{cJ}=962\text{kA/m}$, $H_k/H_{cJ}=0.83$ となり角形性にかなりの改善が見られた。

IMP(Russia) の POPOV らは, 1mm 厚さの板状 Nd-Fe-B 磁石の粒界に Dy を拡散させる目的で金属 Dy, DyCu, DyGa, Dy₃Co, DyH_x などの化合物粉末を用いて真空中, 750-850°C で 0.5-10 時間の熱処理を行った。550°C の追加の熱処理を行った結果, B_r に変化を起さずに保磁力を 0.4-0.6T 増大させることができた。ただし, 10 時間の熱処理では拡散が進み B_r の減少も見られた。

Warsaw 工科大 (Poland) の SPYRA らは, ナノコンポジットの $\text{Nd}_9\text{Fe}_{77-x}\text{B}_{14}\text{M}_x$, $\text{Nd}_8\text{Fe}_{78-x}\text{B}_{14}\text{M}_x$ ($M=\text{Ti}, \text{Mo}, \text{Nb}$) と $\text{Nd}_7\text{Fe}_{79-x}\text{B}_{14}\text{Ti}_x$ 系に対して, 構造及び磁気特性に及ぼす難溶性物質の添加効果を液体急冷粉で調べた。相の構成は硬磁性相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と Fe, Fe₃B, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ のような軟磁性相となっている。Nd 量は系で異なる。難溶性物質の添加は粒の微細化につながり, 磁気特性の向上を推進する。粒の微細化は結晶化の前面の結晶化モードを変えることでその成長を阻害することによって起こる。2-4at% の添加で保磁力の向上とエネルギー積の向上が見られた。最

高値は 4-5at% 添加した $\text{Nd}_8\text{Fe}_{74}\text{B}_{14}\text{Ti}_4$ で $(BH)_{\max}=143 \text{ kJ/m}^3$ が達成できた。

Pukyong 国立大 (Korea) の KWON らは, 液体急冷法で作製した Nd が少ない $\text{Nd}_x\text{Fe}_{93.5-(x+y)}\text{Cu}_y\text{Ga}_{0.5}\text{B}_6$ ($x=9-12, y=0-2$) 合金をダイアップセットし, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒の構造および Cu 添加効果およびダイアップセットの温度の効果を調べた。また, 構造形成のメカニズムについて調べた。Cu を添加した $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{81.5-y}\text{Cu}_y\text{Ga}_{0.5}\text{B}_6$ ($y=1, 2$) 合金は良好な配向を示した。ダイアップセットの際に基盤となる面を通じてスリップすることで構造が出来上がった。Cu 添加は粒界相の融点を低下させ, ダイアップセット中に粒の滑りを容易にし, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒が変形する条件の機会を十分与える。より高温では, 粒の滑りと塑性変形が高まる。この結果, 配向の改善は進む。

Magnequench Technology Centre(Singapore) の SHETH らは, 小型で低価格の自動車用補機モータ用として等方性 NdFeB ボンド磁石が強みを有することを証明した。フェライトを用いた 3 種の市販の自動車用補機モータをベンチマークとした。リング状の等方性 Nd ボンド磁石を用いて同等の性能が得られるように最適に再設計した。その結果, 重量で 50%, 体積で 60% の削減が得られた。磁石の価格はフェライトに比べて高かったが, 最適設計をすることで, 主な原材料価格を 19% まで削減できた。

Kolektor Magnet Technology GmbH(Germany) の FERNOW は, 開発の歴史を他の磁石素材と比較するならば, 事実上, 異方性 NdFeB ボンド磁石は産業上の利用において今日主要な役割を果たしていない。これまで, 供給者が限られていること, 熱安定性についての噂, 原材料や製造コストなどを含む全体の価格構造の困難性がこの状態の説明である。また, ユーザサイドが気付いていないことなどもある。見積もり依頼の要求もなく, もしあってもまれである。異方性 NdFeB ボンド磁石を用いた BLDC モータと幾つかのセンサー用磁石を将来の市場での有望な応用という観点で調べた。