

内外 BM 技術動向

専務理事

大森 賢次

2011年10月30日~11月3日までアリゾナで第56回MMMが開催された。論文の一部が選ばれて JAP vol.111 2012 に掲載された。論文を参考にボンド磁性材料に関係していると思われる内容を中心に紹介する。

McGill 大 (Canada) の Liu らは、NdFeB

磁石の Nd を Dy や Tb で置換した場合、それらがどこに分配されるか第一原理計算で調べた。Nd を 25% 置換した系では、主相 (2:14:1) における Dy と Tb の置換エネルギーはそれぞれ -0.35 eV/atom と -0.33 eV/atom であった。一方、Nd リッチ相 (NdO) における置換エネルギーはそれぞれ 0.83 eV/atom と 0.73 eV/atom であった。すなわち、Dy と Tb は Nd リッチ相 (NdO) に比べて主相 (2:14:1) に入り易く、異方性磁界を高め保磁力を高める効果をもたらす。

九工大の竹澤らは、鋼製の回転体にサブロールを付けて急冷直後に熱間圧延を施した。またこの時、Fe を Ti で 1~5% 置換し、B を C で 10% 置換した。XRD によれば薄

帯の両面で c 軸が薄帯面に垂直になっている。また、薄帯面の磁区構造の観察結果でも大部分がメイズ状となり、c 軸が面に垂直になっていることが分かる。

NIMTE(China) の Liu らは、 DyH_x を添加して作製した Nd-Fe-B 焼結磁石の微細組織と磁気特性を調べた。 DyH_x 添加は微細組織に影響を与え、保磁力を高め、熱安定性を向上する。高温での焼結では B_r を高めるが H_{c_j} を下げる。 H_{c_j} は熱処理時間延ばすと増大する。

Korea 大 (Korea) の Park らは、 DyF_3 粉を添加した NdFeB 焼結磁石の磁気特性および微細組織に及ぼす焼結条件を調べた。

(26.06Nd, 6.51Dy)-balFe -0.97B-2.39M (wt. %) (M=Cu, Al, Co, Nb) に DyF₃ を添加した。1050℃ 4 時間の焼結で残留磁束密度を減少させずに最適なコアシェル微細組織と 35.1 kOe の保磁力を得た。DyF₃ 添加では Nd-Dy-O の生成が抑制できるため Dy が節約できる、立方晶 NdOF 相が粒界面の歪みを減ずる、などに効果がある。

NIMTE(China) の Chen らは、高保磁力を有する Dy フリーの焼結磁石を Nd を Pr に換えることにより Pr₁₄B₆Co₂₂Cu_{0.2}Al₁Fe_{76.7} (at %) で実現した。比較材である Nd_{13.65}B₆Co₂₂Cu_{0.2}Al₁Fe_{76.9} (at %) に比べて粒径が小さくかつ薄く滑らかな希土類リッチ相の効果である。

Ohio 州立大 (USA) の Brandes らは、Nd_{4+x}Fe₇₂Co₅Ga₂B_{17-x} (x=0-10) 薄帯を液体急冷法で作製した。1 次結晶化温度で熱処理してナノコンポジット薄帯にした。X 線的にはナノ結晶であるが、Nd 量が変化した相になった。0、7.5、10 の組成の合金は主相として Nd₂Fe₁₄B 相を含み、他に Fe₃B、 α -Fe および Nd₂Fe₂₃B₃ の相が見られた。室温での磁気特性はそれぞれ 199, 446, 1034 kA/m、120, 82, 70 Am²/kg となった。X=5 と 7.5 では Nd₂Fe₂₃B₃ 相が生成し、保磁力は小さくなった。熱処理温度を高めると、Co, Ga の存在が認められ、Nd₂Fe₁₄B 相の保磁力を増大させた。

九工大の竹澤らは、Nd-Cu を拡散させたサブミクロン粒の Nd-Fe-B 磁石の磁区観察を紫外線を使ったカー効果で行った。HDDR 磁石の保磁力は磁氣的結合している結晶粒の体積に依存している。Nd-Cu 無しで Nd リッチ相が結晶粒界に無い場合、磁化反転は幾つかの粒で同時に起こる。一方、Nd-Cu 拡散した磁石では Nd リッチ相が粒界に存在し、磁化反転はそれぞれの粒で独立に起こる。Nd-Cu の存在は磁化反転を断絶する効果がある。磁壁のピニングはホットプレスした HDDR 磁石の保磁力機構として重要である。

千葉工大の斉藤らは、シエアーを掛けながら圧縮成形することで TbCu₇ 型の Sm-Fe-N 粉末を室温でバルク化した。特別な分解もなく TbCu₇ 型を維持していた。等方性の磁石で保磁力が 9.5 kOe、(BH)_{max} が 20 MGOe となった。

Texas 大 (USA) の Rong らは、NdFeB ナノ結晶磁石を従来の温間加工に比べて、比較的低温かつ高い圧力で塑性加工した。結晶学的な組織および磁気特性に大きな影響が見られた。圧力印加速度を 300 MPa/min から 50 MPa/min に下げた結果、(BH)_{max} は 31 から 44 MGOe に増大した。また、微細組織もより良い組織になった。

GM(USA) の Herbst らは、液体急冷法で Ce-Fe-B 磁石を作製した。母合金組成を 3 元状態図で組織的に選び、35 m/s のホイール速度で急冷した。この速度で十分非晶質もしくはナノ結晶が実現できた。450℃ で Ce₂Fe₁₄B に結晶化した結果、XRD で明らかに指数付けできた。最適熱処理温度をそれぞれ調べた。母合金が Ce₁₇Fe₇₈B₆ の場合、Ce₂Fe₁₄B が主相であり、B_r=4.9 kG, H_{cj}=6.2 kOe, (BH)_{max}=4.1M GOe となった。この組成は Nd₂Fe₁₄B が主相の Nd₁₃Fe₃₂B₅ と大きく異なる。それぞれの 3 元状態図の比較で十分理解できる。

Hanyang 大 (Korea) の Kim らは、950 と 1050℃ 間で繰り返し温度を上げ下げして焼結することで高磁気特性、高機械特性を得た。透過電顕によれば 3 重点の Nd リッチ相は h-Nd₂O₃ であり粒界の Nd リッチ相は h-Nd₂O₃ と h-Nd 非晶質となっている。等温焼結品に比べて保磁力と機械特性はそれぞれ 1666.8 から 1828.5 kA/m と 301.8 から 520 MPa に増大した。

北京大 (China) の Lin らは、改良した HDDR 法で B_r=1.4 T, H_{cj}=10 kOe, (BH)_{max}=32 MGOe の特性を有する Pr₁₃Fe_{79.4}B₇Nb_{0.3}Ga_{0.3} 粉末を作製した。自己組織化した棒状の不均化微細組織が異方化の原因になる。保磁力を向上させるため Pr₆₈Cu₃₂ 粉末を混合して真空中熱処理した結果、保磁力は 10 kOe から 14 kOe に増大した。粒界が Pr と Cu リッチな相になっていた。Pr₂Fe₁₄B 粒間の磁氣的な結合を遮断した効果である。

Iowa 州立大 (USA) の Oster らは、液体急冷法で作製した RE₂Fe₁₄B の微細構造および集合組織に対する Ag 添加効果について調べた。(Y_{0.55}Nd_{0.45})₂₂Fe₁₄B_{1.1} 組成に対して Ag の添加量を変化させて液体急冷薄帯を作製し、SEM と XRD で微細組織と配向について調べた。0.3 at% 程度の Ag 添加で厚み方向の柱状組織の成長が安定になり、特

有な集合組織となる。この組織はまだ容易軸を揃えるところまでできていないが、固相化方法を検討することで、異方性ボンド磁石用合金粉を狙っている。

Air Force Research Lab(USA) の Crouse らは、界面活性剤として使った HEBM 法で SmCo₅ を作製した。界面活性剤としてオレイン酸を使った場合、沸点が高いため (360℃) 取り除くために温度を高めると磁粉の粒成長や酸化が生じる。オレイン酸と構造の似通ったもので沸点が低い界面活性剤を使って SmCo₅ を作製した結果、界面活性剤を取り除くために処理温度を高める必要がないため粉末にダメージを与えることなく処理ができた。

Sao Paulo(Brazil) の Perigo らは、N42 グレードの焼結磁石のリサイクルとして HDDR 処理を施した。再結晶化温度を 860℃、水素圧力を 135 kPa、再結晶処理時間を 330 s とした場合、J_r=0.58 T, H_{cj}=11.5 kOe となった。この値は最初の材料特性の 93% である。

NIMTE(China) の Yin らは、後方押し法で作製したリング磁石の軸方向の不均一性について調べた。2 つの起源が分かった。変形速度は遅い方が中央部での配向度を高める。リング磁石の上部は等方性に近い粒形であり、中央部に行くに従って扁平な粒形になる。中央部ではその粒子の容易軸が径方向に整列するが、底部では扁平な粒子が径方向に対して傾いた配向になり、磁気特性が劣る。

IMR(China) の Gong らは、NdDyFeB (120 nm)/Dy (t_{Dy}) 薄膜で保磁力と異方性を高めることができた。t_{Dy}=50 nm で保磁力と角形比 (M_r/M_s) が最大になった。t_{Dy} が増大すると磁区の大きさが増大した。Nd が Dy で置換されたためである。

NIMTE(China) の Wu らは、5 m/s の周速度の液体急冷法で Nd₉Fe₇₃B_{12.6}C_{1.4}T_{14-x}Ga_x (x=0, 0.5, 1) を作製した。Ga を 0.5 at% 添加することで保磁力は 14.1 kOe となった。冷却速度が遅くても交換結合を弱め、結晶粒径を微細化する効果がある。Ga 添加は非晶質化に有効であり、ストリップキャストで高い性能を得る可能性がある。

Texas 大 (USA) の Nguyen らは、液体急冷法で $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 薄帯を作製する際に数 kOe の磁界を薄帯面に垂直に印加した。XRD および TEM による観察結果によれば、結晶粒子の微細化と (001) 面の配向に大きな影響を与えることが分かった。微細化された構造は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$ ナノコンポジットにおいて磁気的な交換結合を高める効果がありナノコンポジット磁石のエネルギー積向上の可能性を有する。

北京工科大 (China) の Yue らは、界面活性剤 (オレイン酸とヘプタン) を使ったボールミルで Nd-Fe-B ナノ片を作製した。直径が 500 ~ 1000 nm で厚さが数 10 nm であった。ボールミルの時間を 2 時間から 12 時間に増大した結果、配向に関する (006), (105) のピークが徐々に低下した。長時間のミルは配向性を低下させる。一方、保磁力は 8 時間のミル時間で 3.8 kOe の最大値を取り、再びミル時間が長くなると低下した。

長崎大の福永らは、非晶質 $\text{Nd}_{236}\text{Fe}_{14}\text{B}_{105}$ 片に Dy を蒸着して、フラッシュ加熱することで結晶化と Dy の拡散を同時に行った。Dy 量に伴い保磁力は増大し、 M_r は減少した。45wt% Dy で保磁力は 25.3% 増大し、 M_r は 6.5% 減少した。この結果は粉末で行ったものと同等である。Dy コート法の改良が必要である。

Nebraska 大 (USA) の Fang らは、ダイアップセット法で高さを 60 から 88% まで変化させて $\text{Nd}_{13.62}\text{Fe}_{75.70}\text{Co}_{4.45}\text{B}_{5.76}\text{Ga}_{0.47}$ 磁石を試作した。70% 減の試料で 50.4 MGOe のエネルギー積が得られた。平均の磁区幅は、押込み方向と平行部で 0.4-0.6 μm 、垂直部で 0.9-3.8 μm であった。これらの磁区は強い粒間の交換結合と静磁気的な相互作用をする。MFM イメージで得られる位相シフト値 $\varphi_{\text{rms}}//$ と $\varphi_{\text{rms}}\perp$ の比は磁石性能の良い指標である。70% 減の試料では磁気的および結晶学的に微細な組織が均一であることが分かった。

Delaware 大 (USA) の Cui らは、 $\text{Nd}_{15.5}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_6$, $\text{Nd}_{14}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_6$ と 83.3 wt.% $\text{Nd}_{14}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_6 + 16.7\text{wt.}\% \text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$ 片を 20 wt.% のオレイルアミンを含んだヘプタンを溶媒として 5 時間ボールミルした結果保磁力はそれぞれ 3.7, 4.3, 5.7 kOe となった。また、450°C で 0.5 時間熱処理した結果、

保磁力はそれぞれ 5.1, 6.2, 7.0 kOe に増大した。異方性の特性が全ての試料で得られた。粒界が $\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$ の拡散で厚くなったことと、表面修飾が保磁力増大の原因である。

Iowa 州立大 (USA) の Tang らは、 DyF_3 をブレンドまたは拡散処理で $\text{MRE}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 焼結磁石を作製した。磁石の厚さ 1.5 mm に DyF_3 粉をコートして 800-900°C で拡散処理した。ブレンド品は 3-5 wt% DyF_3 をブレンドして作製した。基準とした磁石の保磁力とエネルギー積はそれぞれ 9.7 kOe と 32.7 MGOe であった。拡散処理品は 15 kOe と 31.4 MGOe であった。5 wt% ブレンド品は 17.8 kOe と 25.4 MGOe であった。拡散磁石で β 値が -0.5 %/°C 時の Dy 濃度は 5.3 wt% であった。典型的な Nd 磁石では同じ β 値を得るためには 7.5 wt% 必要である。

東北大の後藤らは、Dy 添加無しで結晶粒径を 1 μm にした Nd-Fe-B 焼結磁石で ~ 20 kOe の保磁力が得られており、結晶粒径が ~ 3 μm で保磁力が 17 kOe の磁石と微細構造を比較した。SEM によって粒形状と Nd リッチ相の分布を評価した。小さな粒径の磁石では粒形状が c-面で等方的であり c-軸方向に伸びていた。また、配向方向に c 軸がより多く向いていた。小さな粒径の磁石では 3 重点の Nd リッチ相の分布が大きな粒径の磁石に比べて均質であった。Dy 添加無し品で保磁力が高くなったのは、結晶粒径が小さくなった他に Nd リッチ相が均一に分布しているためである。

NIMTE(China) の Guo らは、焼結磁石用の粉末を水素吸蔵法を用いて作製する際にその水素化の程度によって磁石の微細構造および磁気特性が影響を受ける。水素化の程度を高めると B_r は単調に増加するが、保磁力は急激に低下する。これは粉碎され方の違いによる粉末の粒径の分布および形状に帰する結果である。

George Washington 大 (USA) の Daniil らは、液体急冷法で $\text{Pr}_{10}(\text{Fe}_{1-2x}\text{Co}_x\text{Ni}_x)_{84}\text{B}_6$ ($x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15$) 薄帯を試作した。 x が 0.10 と 0.15 では ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ -基) の軟磁性相とともに 2:14:1 相と bcc-(Fe,Co,Ni) 相で構成された。Co と Ni 置換で保磁力は 7.4 から 2 kOe に低下した。これは異方性の低下と軟磁性相の増加による。飽和磁化

は少し増加したが、 B_r と $(\text{BH})_{\text{max}}$ は $x=0.1$ まで少し減少し、その後急激に減少した。粒間の交換結合力は $x \leq 0.1$ では大きい、 $x=0.15$ では軟磁性相の増加により大きく減少した。熱磁気測定結果によれば、 $x=0.15$ ではキュリー温度が 485°C と高くなった ($x=0$ では 290°C)。高温の履歴曲線の測定結果によれば、 $X=0.05$ では B_r と保磁力の温度依存性に改良が見られた。

千葉工大の斉藤らは、SPS 法で $\text{Sm}_5\text{Fe}_{17}$ 急冷粉と Fe 粉を混合して固めた。履歴曲線は滑らかなものが得られた。30% Fe の際に B_r が 94 emu/g 保磁力が 2.9 kOe となった。

Hebei 大 (China) の Zheng らは、 Sm_2O_3 , Co, Ca と CaO を混合して 2-12 時間メカノケミカルを施した結果 Sm-Co の硬磁性相は形成されなかった。この粉末を 650°C で 1 時間熱処理した結果、 Sm_2Co_7 , SmCo_5 と $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ が生成し、その保磁力はそれぞれ 37.1, 35.5, 10.8 kOe となった。 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ナノ粒子を酢酸水溶液中で洗浄することで得た。単結晶で平均粒径は 81 nm であった。

NIMTE(China) の Tang らは、MQU-F と MQU-G の 2 種類の粉末を混合してダイアップセットすることで異方性ナノ結晶磁石を試作した。混合の割合を変化させた場合、MQU-F を増加させた結果、保磁力は 22.7 から 15.0 kOe、 B_r は 12.6 から 13.5 kG、 $(\text{BH})_{\text{max}}$ は 38.0 から 44.1 MGOe となった。

千葉工大の斉藤らは、液体急冷法で作製した非晶質 $\text{Sm}_5\text{Fe}_{17}$ を熱処理で結晶化した。結晶相は温度と時間に大きく依存する。最適熱処理で結晶粒径が 50-100 nm、 B_r が 50 emu/g、保磁力が 40 kOe となった。

国立大 (Taiwan) の Hsieh らは、液体急冷法で $\text{SmCo}_{7-x}\text{M}_x$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Si}$) 薄帯を試作した。リートベルト解析結果によれば Al と Si は TbCu_7 の 3g サイトを占めている。保磁力は SmCo_7 で 1.9 kOe、 $\text{SmCo}_{6.5}\text{Si}_{0.5}$ で 4.7 kOe $\text{SmCo}_{6.95}\text{Al}_{0.05}$ で 2.6 kOe となった。これは主に 3g サイトの Co を Si または Al で置換することで異方性磁界を高めたことに起因する。Si で置換した場合は結晶粒が小さくなったが、Al で置換した場合は増大した。