

内外 BM 技術動向

専務理事 大森 賢次

2012年9月2日から5日まで長崎で第22回 International Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications (REPM'12) が開催された。Proceedings を浜野理事から借用したので、論文を参考にボンド磁石に関係していると思われる内容を中心に紹介する。

異方性ナノコンポジット化の試み

Delaware 大の Pal らは、酸化 Nd と還元剤として Ca を一緒にメカノケミカル処理を行い、熱処理することでナノ構造の 2:14:1 相を実現した。室温での保磁力は 12 kOe であった。現状の課題は CaO の除去であり、配向したナノコンポジット磁石に利用することを目的としている。

Delaware 大の Akdogan らは、HEBM 法で Nd-Fe-B 異方性ナノ粒子を作製した。0.5 h と 4 h で得られたナノ粒子の大きさは 2.8 nm と 25 nm であった。25 nm の粒子の保磁力は 50 K で 12 kOe であり、室温で 2.6 kOe に減少した。Pr(Dy)-Fe-B では 50 K で 30 kOe の保磁力が得られたが、室温では 12.5 kOe と減少した。これらの異方性ナノ粒子の作製は異方性ナノコンポジット磁石を開発するために必要である。

Delaware 大 (USA) の Zakotnik らは、SA-HEBM 法で異方性 Nd₂Fe₁₄B ナノ粉を試作した。原料は MQ III とした。厚さは 100 nm 以下のプレート状のナノ粉が得られた。保磁力は最大値が 12.6 kOe となった。異方性ナノコンポジット磁石の開発に効果的である。

Delaware 大 (USA) の Hadjipanayis らは、SmCo₅, Nd₂Fe₁₄B, Sm₂Fe₁₇N₃ などの異方性ナノ粒子を各種ボールミルで作製し、軟磁性のナノ粒子と一緒にすることで異方性のナノコンポジット磁石を作製する試みを行っている。SmCo₅ では 100 nm 以下の大きさの単結晶で H_J > 15 kOe の安定な粒子ができた。

Delaware 大 (USA) の Neil らは、異方性

の交換結合磁石を作るためハード材料として Sm₂Fe₁₇N_x 化合物を選択して多段ボールミルで粉碎を試みた。最初は φ 2 mm のボールを用いたが、その後は状態に合わせてボールを変え、最終的に 100-800 nm の粒径で 10 kOe の保磁力を有する粉末を試作した。

IFW (Germany) の Pal らは、c 軸配向した SmCo₅ ナノフレークを高エネルギーボールミル (SA-HEBM) で試作した。88% の配向率、(BH)_{max} = 24 MGOe, H_J = 23 kOe がオレイン酸を滑剤として 10 - 50 wt%、ミル時間 1 - 2 時間で得られた。異方性交換スプリング磁石を実現するために得られた貴重なデータである。

GE の Chen らは、ナノコンポジット磁石用の配向した SmCo₅ ナノ片を試作した。30 nm 以下の薄いナノ片で結晶性が維持出来れば保磁力は 20 kOe 以上になるものであるが、50% 以上が非晶質であったものの 7-10 kOe と比べて結晶性が維持できたことで保磁力は高められた。一方、片の厚さが 30 nm では配向度が 55% に低下した。したがって B_r は厚さが薄くなると共に減少した。

北京工科大 (China) の Yue らは、界面活性剤を使ったボールミルで R-Fe-B (R=Nd, Dy, Tb) のナノ片を試作した。典型的なナノ片の大きさは直径 0.5-2 μm、厚さ 30-100 nm であった。磁場配向で c-軸配向を示した。最大保磁力は Nd-Fe-B, Dy-Fe-B, Tb-Fe-B でそれぞれ 4.6, 18.6, 22.1 kOe であった。

HDDR

愛知製鋼の野口らは、異方性 NdFeB 磁石の現状と将来について報告した。現在までに自動車のシートモータ用は 1 千万個に達成した。価格高騰がないことを前提にすれば、さらに大きなユニットへの応用に拡大するには耐熱性向上が重要である。Nd-Cu-Al 合金を粒界に拡散させることで Dy 無しで保磁力を高めることに成功した。また、粉末表面に 200 nm の厚さのコーティングをすることによって 150 °C で 1000 hr 曝した場合の減磁率が 5% 以下となった。酸化性雰囲気での重量増加もコーティング無しに比べて大変良くなった。1 mm 厚さのリング磁石を使うことで従来のフェライト磁石を用いたものに比べて 1/4 の大きさにできるようになった。将来はコンプレッサーやパワーステアリングにおいて低価格化を考えている。

戸田工業の片山らは、HDDR 法で Dy 無し

のNd-Fe-Co-B-Ga-Zr-M (M=Si, Al, Cu)を試作した。AlとNdの最適含有量と725-750℃で極めて緩やかな脱水素することで22 kOeという保磁力を得ることができた。保磁力の向上は粒界の改良によるものである。

九州大の赤嶺らは、HRSEMとATEMを用いてHDDR法で作製したNd-Fe-Co-B-Ga-Zr-Al磁石粉の保磁力に及ぼすAlとNdの影響を調べた。1.5 at%Al添加ではNdリッチGB相が3.6から1.8%に低減した。ただし、かなり薄くなったNdリッチGB相のNd₂(Fe,Co)₁₄B粒子表面を均一に覆う為保磁力は15.3 kOeから17 kOeに増大した。一方、Ndを12.8から13.5 at%まで増加させた結果NdリッチGB相は7.1%まで増加し、保磁力は18.1 kOeまで向上した。

Pukyong National 大 (Korea) の kwon らは、HDDR法で作製したNd_{12.5}Fe_{80.6}B_{6.4}Ga_{0.3}Nb_{0.2}合金を単磁区粒径までボールミル粉碎して保磁力と酸化について調べた。粉末表面を窒化することで保磁力の安定性改善も検討した。単磁区粒径の粉末は9 kOeの高い保磁力を有しているが、200℃の温度で2 kOe以下に劣化してしまう。この現象が起こるのは酸化によって粒子表面にα-FeやFe₃Bが生成するためである。粒子表面を窒化することで保磁力の安定性は改善された。薄い窒化層はNd₂Fe₁₄Bと表面のNd酸化物、Fe₃B、α-Feとの分離する効果があると思われる。

Birmingham 大 (UK) の Sheridan らは、NdFeB焼結磁石をHDDR処理することでボンド磁石試作の可能性を調べた。880℃での処理でB_r=1.08 ± 0.02 T, H_{cj}=840 ± 17 kA/m, (BH)_{max}=175 ± 2.5 kJ/m³が得られた。

九州大の橋口らは、温間加工したNdFeCoGaB磁石に水素処理および脱水素処理を施して粒界をLVSEMおよびATEMで詳しく調べた。水素処理によってNd₂Fe₁₄B粒周りの薄いNdリッチ相がなくなり約200 nmの丸いNdH₂粒になる。また、脱水素処理を施すと、Ndリッチの粒界相はできるものの厚くて不均一である。その結果、保磁力は最初の90%程度に戻るものの、角形性が悪くなる。

IPEN(Brazil) の da Silva らは、商用のNdFeB粉末にリサイクル用のNdFeB磁石をHDDR処理した粉末またはSrフェライトを混合してハイブリッド磁石特性を調査した。NdFeBの粉末の場合の磁気特性劣化は僅かであったが、Sr-フェライトの場合

は明らかに大きく劣化した。

温間加工技術

NIMS の Sepehri-Amin らは、温間加工した異方性Nd-Fe-Bの粒界にNd-Cu合金を拡散させることで保磁力を1.5 Tから2.3 Tまで高めることに成功した。SEM,TEM,3DAPなどで調べた結果、Nd₂Fe₁₄B粒子が非磁性であるNd-Cuリッチな粒界相で磁氣的に分断されていることがその原因であるとしている。

Magnequench の Brown らは、液体急冷法で作製したNd-Fe-B磁石はナノスケールの粒子サイズであるためDy無しで1500 kA/m以上の保磁力を温間加工した異方性磁石で得ることができると強調した。焼結磁石では2 - 3 wt%のDy添加が必要である。

本田技研の加藤らは、Nd-Fe-Bの温間加工による配向機構について研究した。粒子の異方成長とその粒子の応力によるトルクで回転することが原理であると結論付けた。

大同特殊鋼の日置氏は、温間加工したNd-Fe-B磁石の保磁力について調査を行った。初磁化曲線は単磁区粒子によるものと多磁区粒子による2ステップが見られる。保磁力を高めるための手段としては、単磁区化、RE含有量を高める、Dyを添加するなど3通りが考えられる。REリッチ相の効果は180℃で室温時の約半分になってしまうのに対して、単磁区部分の保磁力は180℃に昇温しても値は変わらないため、高温で高保磁力を実現するためには単磁区化が理想である。

CSIR-AMPRI(India) の NARAYAN は、液体急冷法で作製したNdFeB合金を973 Kから1173 Kで歪み速度を1x10³から1x10⁴ / sで温間加工した。加工温度が1073 Kで歪み速度が1x10²/sの時にB_r=1.24 T, H_{cj}=638 kA/m, (BH)_{max}=270 kJ/m³となった。カー効果で観測した磁区は圧力方向に細かに並んでおり磁気特性と一致した。

その他磁石粉の試作

日垂化学の多田らは、Tiを添加して結晶粒の微細化を図り、約2 μm程度のSm₂Fe₁₇N₃粉をRD法で試作して2 MA/mの保磁力を実現した。また、この粉末を用いてPA-12を用いた射出成形ボンド磁石を試作した結果、H_{cj}=1.52 MA/m, H_k=0.89 MA/m, (BH)_{max}=90 kJ/m³であり、423 K, 1000 hrでの不可逆減磁率はP_c=2で0.8%、P_c=0.2で3%であった。

KIMS(Korea) の Lee らは、FeをMnで置

換したSm-(Fe,Mn)-NをCa還元法で検討した結果、Mn置換無しの粉末に比べて磁気特性が改善されたと報告した。

千葉工大の斉藤らは、液体急冷法でSm-Fe合金の試作を行った。30 m/s以上の速度で急冷し、1073 Kで熱処理した結果、Sm₅Fe₁₇相の形成に成功した。その量は急冷速度に依存した。40 m/sの速度で急冷した場合にSm₅Fe₁₇単独相となりH_{cj}=25 kOe, σ_r=40 emu/gが得られた。

国立中正大 (Taiwan) の Chang らは、液体急冷法でSm(Co,M)₇薄帯を試作することでTbCu₇相を実現した。MとしてHf,V,Nb,Ta,Al,Si,Ge,Snなどを試みた。H_{cj}の最大値はSmCo_{6.5}Hf_{0.5}で19 kOeとなり、最適な磁気特性としては、SmCo_{6.9}Hf_{0.1}で(BH)_{max}=8.7 MGOe, B_r=6.4 kG, H_{cj}=7.3 kOeを得た。

Nebraska-Lincoln 大 (USA) の Jiang らは、30 m/sの回転速度でSmCo₄BとSmCo₂Fe₂Bの液体急冷粉を試作した。どちらの組成でもSmCo₄B相が見られたが、SmCo₂Fe₂Bではその他に非晶質相が見られた。SmCo₄Bでは急冷粉で44 kOeの保磁力が得られた。一方、SmCo₂Fe₂Bでは熱処理後にSmCo₄BとFeCoの2相の生成が見られた。

Nebraska-Lincoln 大 (USA) の SELLMYER らは、RCO₅-Fe-Co(R=Y,Sm)とL₁₀-FePt:fccFe(Pt)の磁化容易軸が揃ったナノコンジットをクラスタ蒸着とスパッタで試作した。RCO₅-Fe-Coの場合は、飽和磁化が12.7 kGまで高められたが、保磁力は0.6 kOeと非常に小さくなってしまった。一方、L₁₀-FePt:fccFe(Pt)の場合は、磁壁ピーニング効果が働き、保磁力は30-40 kOeで(BH)_{max}> 50 MGOeが得られた。

NAS of Ukraina の BOVDA らは、NdFeBのNdをLaで置換した液体急冷粉を試作してLaの効果調べた。XRDとDSCによれば、細かくまた不均一なLaリッチ相が見られる。xLa-(33-x)Nd-65.9Fe-1.1B粉でボンド磁石を試作した結果、x=2.5と5wt%で、それぞれ、B_r=0.61, 0.614 T, H_{cj}=1343 kA/m, 1300 kA/mとなった。また、100-125℃での減磁率は5%以下であった。

National Research Technological University "MISiS" (Russia) の MENUSHENKOV らは、Srフェライトの保磁力向上を目的として微細化を試みた。機械粉碎した粉末を1000℃で熱処理した結果、4.7 kOeであった。機械粉碎した粉末

を一度磁界中で低温熱処理した後、1000℃で熱処理した結果、5.5 kOe になった。機械粉碎した粉末を SrO-Fe₂O₃-B₂O₃-(Al₂O₃) ガラスと一緒に固めたもので 6.5 kOe が得られた。サブミクロンの大きさの粉末を固めて 1000-1150℃で熱処理した結果、8 kOe の保磁力が得られた。

Advanced Materials(USA) の Sankar らは、 α -Fe₁₆N₂ について報告した。bcc-Fe をアンモニア雰囲気中で、200℃以下の温度で 42 時間処理すると Fe₁₆N₂ の回折線が顕著になるが同時に Fe₄N の回折線も現れ始める。Sm を含む試料を 16.8 kOe の磁界を印加して磁化を測定した結果、200 - 230 emu/g となり、保磁力は 3000 Oe が得られた。500 Oe の磁界を印加しながら磁化の温度変化を見た結果、250℃付近で Fe₁₆N₂ が Fe₄N に変化することが分かった。中性子線回折の結果では、Fe₁₆N₂ の磁気モーメントは室温で 2.7-2.8 μ_B であった。Fe₁₆N₂ 粉を固めようと試みたが、240℃付近で相転移が起こるため衝撃成形でも窒素が分解して抜けてしまう。予め -120℃に冷やして試みたが、局所熱で分解してしまうことが分かった。

Northeastern 大 (USA) の Lewis らは、L1₀ 型の FeNi について報告した。テトラテーナイトとして自然に生成されているものである。320℃で相転移が起こるがこのような温度では原子の移動は限られているため、高磁化、高異方性を有するものの実現はかなり難しい。

Electro energy(USA) の Chinnasamy らは、Mn₅₅Bi₄₅ に Mn を添加して LEBM 法で粉末を作製した。8 時間 Mn を 7 at% 添加した系で粉碎した結果、結晶粒径は 20-30 nm となり、H_{cj}=12.2 kOe, 4 π M_r=7.1 kG, (BH)_{max}=11 MGOe となった。

九工大の佐々木氏らは、コロイダル法で H_{cj}=3.7 kOe の Sm-Co 粉を試作した。圧縮成形ボンド磁石としてモータに応用可能である。また、1 μ m 径以下の Sm-Fe-Co 粉末を試作し、Sm-Fe-Co-N 粉末にした結果、窒化前に比べて 2 倍の保磁力が得られた。

長崎大の山本らは、非晶質の Nd_{2.36}Fe₁₄Bi_{1.05} 粉末に Dy を蒸着してフラッシュ加熱を行った。Dy 蒸着量が増えると保磁力は高まり、残留磁化は減少した。4.5 wt% の Dy 蒸着で保磁力は 25.3% 増大し、残留磁化は 6.5% 減少した。破片で行った実験とほぼ同等の結果になった。ただ、Dy

のコーティングは不均一でありコーティング技術を改良することで更に保磁力を高めることができると期待される。

Nebraska 大の Das らは、YCo_{5-x}Fe_x (x = 0-0.75) を試作して異方性エネルギーが 4.2 から 5 MJ/m³、磁化が x 増加に伴い増大することを見出した。ただし、理論による予測に比べてかなり低い結果であり、理論の結果は過大評価しているものと思われる。一方、液体急冷法で Zr_xCo_{100-x} と Hf_xCo_{100-x} を試作した結果、保磁力と磁化はそれぞれ、0.10, 0.28 T および 0.6, 0.94 T となった。

磁石成形技術

AIST の高木らは、400℃で SPS 技術を使うことで等方性の Sm₁Fe₉N₆ を熱分解無しで約 92% の密度に固化することに成功した。保磁力は原料粉末の特性 9.8 kOe を維持しており、(BH)_{max}=17 MGOe、保磁力の温度係数は -0.59%/℃であった。等方性ではあるがパーミアンス係数が 1.68 の試料で、200℃での磁束密度は異方性 NdFeB 磁石と同等の値を示すことが分かった。

東北大の石原らは、熱間圧延法で Zn ボンドの SmFeN 磁石を試作した。Zn を磁粉表面に均一に付着させるため 5 wt% の潤滑剤を加えて混合した。Zn が 5 wt% の混合物を 430℃で熱間圧延した結果、B_r=0.89 T, H_{cj}=1.36 MA/m, (BH)_{max}=132 kJ/m³ が得られた。

日亜化学の井原らは、射出成形で異方性 SmFeN ボンド磁石を試作した。焼結 NdFeB で配向磁場を発生させた。N-N 極間距離が 8 mm 以上、リング厚さが 2 mm 以上であれば上手く配向ができることが分かった。極間距離が狭まり、厚さが薄くなると配向は悪くなった。φ 19 × φ 17 × 3.5 mm で内周 12 極のリング磁石を試作した結果、220 mT の磁束密度が得られた。

日亜化学の山本らは、押し出し成形で異方性 SmFeN ボンド磁石を作製した。形状は φ 18 × φ 16 × L100 mm であり、内周 12 極である。配向磁場を印加しなかった場合には表面磁束密度は 120 mT であったが、配向磁石の最適配置およびスリットを用いた最適な押し出し条件により 300 mT に高めることができた。

ミネベアの山下らは、Allyl-UP をバインダーとして等方性 NdFeB 磁石の圧縮成形ボンド磁石試作に成功した。相対密度は 80% 以上となり、エポキシ樹脂を用いた場合に比べて残留ポイドが少なく、射出成形や押し出し成形などと同等の 1% 以下となっ

た。また、その結果機械強度が従来のエポキシ樹脂を用いた場合に比べて 2 倍になった。更に、高温で長時間の磁束の経時変化はエポキシを用いた場合に比べて小さくなった。

Fraunhofer IFAM Bremen(Germany) の Drescher らは、MIM 技術を使って NdFeB 磁石を試作した。異方性磁石では (BH)_{max}=300 kJ/m³, B_r=1.2 T, H_{cB}>900 kA/m, H_{cj}>2000 kA/m を得た。等方性磁石では (BH)_{max}=55 kJ/m³, H_{cj}>1400 kA/m を得た。(CIP で作製したものと比べて同等以上との報告ではあるが特性はかなり低レベルである)。

Santa Catarina 大 (Brazil) の Carvalho らは、MIM 技術で NdFeB 磁石を試作した。異方性磁石で B_r=1.07 T, H_{cj}=1100 kA/m を得た。45-55℃に加熱したヘキサン液中で脱バインダーをすることで 40 時間後に PW と EVA を 95% 取り除くことができた。

Delaware 大 (USA) の GABAY らは、NdFeB 焼結磁石の電気抵抗を高めるため F, P, S 化合物の添加を試みた。CaF₂ を 0.2-0.3 mg/mm² 程度添加して焼結した結果、電気抵抗は 2 桁増大した。粒界には Nd_{1-x}Ca_x(F,O) 相ができており、切断や研磨などに問題は起こらなかった。ただ、P, S の化合物の場合は機械的な強度が劣化した。

CISRI(China) の Feng らは、2 合金法で Nd を Ce で 20 wt% まで置換して NdFeB 磁石を試作した。Ce-Nd リッチ相は 1020℃で焼結密度を高める役目を果たし、保磁力向上につながった。磁気特性は B_r=13.7 kG, H_{cj}=12 kOe, (BH)_{max}=45 MGOe が 20 wt% Ce 置換で得られた。

保磁力機構

静岡理工科大の小林らは、Dy フリーで約 20 kOe の保磁力を有する NdFeB 磁石の磁化過程を詳細に調べた。この磁石は平均結晶粒径が 1.9 μ m であり、磁区幅はその約半分である。磁化過程の最終領域で単磁区現象が見られる。これは Sm₂Co₁₇ 型で見られるピニングに似ている。調べた結果、単磁区またはピニングが磁壁と粒界に強い相互作用を引き起こすことが分かった。これは Sm₂Co₁₇ 型焼結磁石でのピニングに比べて極めてユニークな現象である。

日立金属の松浦は、NdFeB 焼結磁石の保磁力が結晶の配向度が向上するとともに低下することを詳しく調べ、保磁力が SW モデルによる回転でなく磁壁移動でうまく説明できることを報告した。