

内外 BM 技術動向

専務理事 大森 賢次

2013年1月14日から18日に掛けてシカゴで第12回 Joint MMM/Intermag が開催された。IEEE Trans. on Magnetism vol.49 と Journal of Applied Physics vol.113 に論文が掲載されたので本誌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。

硬磁性体

東芝の堀内らは、Fe リッチな $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_{0.35}\text{Cu}_{0.06}\text{Zr}_{0.018})_{7.8}$ 合金の構造および磁気特性に及ぼす溶体化処理温度の効果を調べた。 Sm_2O_3 の周りに Sm_2Co_7 が形成されるが、溶体化処理温度の低下とともに Sm_2Co_7 の量が増大する。1403 K での熱処理で Sm_2Co_7 相の周りにセル構造が見られない領域があり、これらの磁石の保磁力は 600 kA/m 以下となった。一方、1423 K で溶体化処理を行うと保磁力は高くなり、 $M_r=1.22$ T, $H_c=1011$ kA/m が得られた。

Delaware 大 (USA) の Gabay らは、異方性 $\text{Sm}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x=0.2-0.5$) 合金粉を高エネルギーボールミルで作製した。合金原料に Co、酸化鉄、希土類酸化物、還元剤に Ca、分散剤に CaO を用いて混合した。ミル後に短時間の熱処理と水洗を行った結果、平均粒径 80-300 nm で $H_c=14$ kOe までの値が得られた。 $x=0.4$ の時、平均粒径 121 nm で $\sigma_r=106$ emu/g, $H_c=8.3$ kOe となった。

NIMTE (中国) の Lin らは、Dy フリーと Dy リッチな合金粉末を混合した 2 合金法で Nd-Fe-B 焼結磁石を試作した。Dy は Dy リッチな粉末から Dy フリーの 2-14-1 相に拡散し均一になる傾向となった。その結果、結晶粒の融合と Dy の濃度勾配が生じた。Dy と Pr/Nd の相互拡散で粒界は均一になった。NdFeB 焼結磁石で Dy 拡散と微細組織の修飾を行い保磁力の増大および熱安定性改善を図った。

NIMTE (中国) の Tang らは、等方性および異方性 Nd-Fe-B 磁石を、2 wt%DyF₃ を添加してホットプレスおよびダイアアップセッ

トにより得た。ホットプレス品(等方性)では保磁力が 20.52 から 23.13 kOe に増大した。殆どの DyF₃ は 983 K に加熱した後三重重点に存在した。一方、ダイアアップセット品(異方性)の保磁力も 15.18 から 19.14 kOe に増大した。DyF₃ が Dy と F に分解し、Dy が Nd₂Fe₁₄B 相に入り (Nd,Dy)₂Fe₁₄B 相になり結晶磁気異方性が増大したため保磁力が改善できた。

長崎大の福永らは、異方性の SmCo₅/ α -Fe(コア/シェル) ナノコンポジット磁石の計算機シミュレーションを行った。粒子の大きさが 6.4 nm で α -Fe の割合が 87.5% の場合、室温で 800 kJ/m³ となり、473 K でも 700 kJ/m³ となるため高温で使用できる可能性が高い。

Dayton 大の Shen らは、バルクの Sm-Co/ α -Fe ナノコンポジット磁石を高エネルギーボールミルで作製し、素早くホットプレスして得た。ソフト相として Fe を用いた場合は Fe の添加量に応じて、保磁力は減少したが、飽和磁化は増大した。15 wt% の Fe で高いエネルギー積が得られた。一方、Fe の代わりに Fe₄₉Co₄₉V₂ 粉を使った場合、ミルの途中で Sm-Co 相と反応してしまい、ソフト相は検出できなかった。

北京大 (中国) の Xing らは、異方性 Sm₂Fe₁₇N_x の試作を行った。ストリップキャスト法を用いることで粒径が小さく粒度分布も従来材に比べて狭い Sm₂Fe₁₇ 合金を得た。最適な窒化処理を施した結果、 $B_r=1.42$ T, $H_c=12.5$ kOe, (BH)_{max}=316 kJ/m³ (39.5 MGOe) の粉末となった。磁化反転は主に核生成による。

高麗大 (韓国) の Bae らは、Nd-Fe-B 焼結磁石に DyF₃ を浸漬コートした後、熱処理することで磁気特性に及ぼす効果を調べた。700-900 °C での熱処理で保磁力は 26.7-29.06 kOe に増大した。これは Dy の拡散相が深くなった結果である。一方、950 °C での熱処理では、h-Nd₂O₃ 相が Cu リッチな三重重点や粒界相に生成してしまう為、保磁力は減少した。

Delaware 大 (USA) の Rao らは、機械的粉碎した MnBi と Sm₂Fe₁₇N_x 粉を温間圧縮することでハイブリッド異方性磁石の試作を行った。Sm₂Fe₁₄N_x の割合を増加すると、 H_c はほぼ一定のまま M_r が劇的に増大した。MnBi/40%Sm₂Fe₁₇N_x では $H_c=5.7$ kOe, $M_r=69$ emu/g, (BH)_{max}=7 MGOe となった。MnBi のみでは $H_c=6.5$ kOe, $M_r=45$

emu/g, (BH)_{max}=5.8 MGOe であった。

NIMTE (中国) の Fu らは、2 合金法を用いて Nd-Fe-B 焼結磁石の試作を行った。希土類の量を 29.5 wt% から 33.5 wt% に変化させた場合、保磁力は最初急激に増大し、その後徐々に減少する結果になった。保磁力およびその温度変化を 31.5 wt% でより良い結果が得られた。31.5 wt% と 33.5 wt% での粒界相の厚さはそれぞれ 4 nm と 8 nm であった。

九工大の竹澤らは、カー顕微鏡を用いた磁区観察装置で ±20 kOe の磁界を印加して Nd-Fe-B 焼結磁石の磁化反転機構の解析を行った。幾つかの粒で容易軸に沿って同時に磁化反転が起き、それが近くの粒に派生していく様子が観測できた。粒内の核生成磁界および粒間の相互作用が保磁力の要因として重要であることが分かる。

Nebraska 大 (USA) の Huh らは、液体急冷法で正方晶の Mn_{3-x}Ga ナノ構造材を試作し、その磁気特性と構造を調べた。Mn が 1.9 と 2.1 の場合 850 K まで正方晶が維持されたが、Mn が 2.6 と 3.0 の場合 800 K で正方晶は六方晶に遷移した。Mn が 3.0 から 1.9 に減少すると磁化および磁気異方性は増大するが、保磁力は減少した。また Mn 量が減少するとキュリー温度も低下した。最大磁化 57 emu/g (300 emu/cm³) は Mn_{1.9}Ga で、また最大保磁力 6.5 kOe は Mn_{3.0}Ga でそれぞれ得られた。

Iowa 大 (USA) の Nguyen らは、HfCo₇ 合金の原子構造と磁気特性を調べた。単位胞が 16 および 32 原子の場合、構造は SmCo₅ と似ており、単位胞が 40 原子以上の場合、hcp Co と Hf₂Co₇ に相分離することが分かった。磁化と磁気相転移は hcp Co に似ている。磁気異方性は面内および面直の混合体である。

Ames 研 (USA) の Xing らは、アルニコ磁石の相と元素の分布を調べた。Co + Fe と Al+Ni の割合および Cu, Ti などの添加状況で、アルニコ 5-7 では規則的な B2 相であるが、アルニコ 8,9 ではフルホイスラー型構造 L2₁ 相に変わる。アルニコ 5-7 では 20-40 nm 幅 100 nm オーダの長さを持った FeCo リッチ相が B2 相にエピタキシャルされている。アルニコ 5-7 では Cu がマトリックス相に均一に分布しているが、アルニコ 8,9 では純 Cu が相に沿って局部的に析出している。Ti リッチな析出物およびスピノーダル分解していない FeCo リッチな析出物

が観察できた。

Nebraska 大 (USA) の Kharel らは、不純物として B,C,Fe,Hf,Sm,Tb を含んだ MnBi ナノ構造の薄帯を、液体急冷法を用いて作製し、350℃で熱処理した後、磁性を調べた。不純物添加で飽和磁化および異方性エネルギーは著しく減少したが、保磁力は増大した。ただし、Hf と C を同時添加した試料では飽和磁化と異方性が少し増加した。B を添加した場合は、磁化がわずかに減少したものの、異方性は 15% 増大した。保磁力の顕著な増大は Hf,Tb,Sm 添加時に起こり、Hf 添加時には H_c が 13 kOe となった。これらの現象は強磁性 - 反強磁性相互作用の効果である。

Electron Energy(UAS) の Cui らは、L1₀ 型の Mn₅₆Ga₄₄ 等方性ナノ結晶粉を高エネルギーボールミルで作製した。粉末の径は 10-50 μm であり、結晶粒径は 40-62 nm、キュリー温度は 356℃であった。熱処理では結晶粒径に殆ど影響を与えないが、400℃ 20 分で保磁力は 4.8 kOe に増大し、600℃ 20 分で最大値 6.2 kOe となり、650℃ では減少した。結晶性の改善と正方晶 δ-MnGa 相の化学的秩序の向上による。減少の原因は結晶粒の粗大化による。M_r はほぼ一定で 41-42 emu/g であった。

Electron Energy Corp(USA) の Cui らは、陽極酸化で得たナノポーラスに Fe₅₀Co₅₀, Fe₆₅Co₃₅, Fe₅₀Ni₅₀ の金属硝酸塩を熱分解し、水素還元してアスペクト比の異なるナノクラスターワイヤを試作した。直径は 80-360 nm、長さは 0.5-10 μm である。粒子の平均粒径が 14 nm のナノクラスターの集合体である。Fe-Co は bcc 構造であり、Fe₅₀Ni₅₀ は fcc 構造であった。Fe₆₅Co₃₅ 組成で 1.15 kOe の保磁力が得られた。形状異方性の効果で容易軸は長さ方向であった。

Nebraska 大 (USA) の Das らは、液体急冷法で作製した HfCo₇, HfCo_{7-x}Fe_x (0.25 ≤ x ≤ 1)、HfCo₇Si_x (0.2 ≤ x ≤ 1.2) の結晶構造と磁気特性を調べた。結晶磁気異方性は 9.6-16.5 Merg/cm³、飽和磁化は 7.2-10.6 kOe、保磁力は 0.5-3.0 kOe となった。XRD の結果、a = 4.719 Å, b = 4.278 Å, c = 8.070 Å の斜方晶 HfCo₇ であることがわかった。

北京大 (中国) の Wu らは、ストリップキャスト法で Sm₁₀Fe₉₀ と Sm₁₀Fe₉₀Ti₂B 組成の合金を作製した。不規則型の Th₂Zn₁₇ 相が得られた。ミクロンサイズの結晶粒径を有していた。熱処理後、規則型の菱面体

Th₂Zn₁₇ となった。窒化後、界面活性剤を用いて微粉にした結果、 $H_c = 12.4$ kOe、(BH)_{max} は約 37 MGOe の異方性粉末となった。

Dayton 大 (USA) の Leontsev らは、吉草酸を界面活性剤として高エネルギーボールミルで 300 nm 厚さの SmCo₅ ナノフレーク粉末を作製した。界面活性剤を 200℃ と 400℃ の熱処理で取り除いた結果、XRD で酸化の様子は見られなかったが、劇的に保磁力が減少し、エネルギー積が低下してしまった。

千葉工大の齊藤 らは、液体急冷法で Sm-Zr-Fe 薄帯を作製した。Sm₄Zr₁Fe₁₇ では $H_c = 9.2$ kOe、 $\sigma_r = 50$ emu/g となった。Sm_{3.5}Zr_{1.5}Fe₁₇ では $H_c = 5.0$ kOe であったが、 σ_r は最大値 60 emu/g となった。

Delaware 大 (USA) の Kelly らは、ナノ構造を有する Sm-Co-O/Co-O 前駆体を Ca 還元することでサブミクロンサイズの Sm-Co 粉を作製した。Sm と Co の前駆体は自動燃焼で作製した。XRD の結果によれば SmCoO₃ と Co₃O₄ の混合体であることが分かった。CaO と一緒に 1:2 の割合で混合し 1 μm 以下に粉碎した。そこに、Sm と Co の還元に必要な量の 2-6 倍の Ca メタルを加え、Nb の筒に入れて 900℃ で熱処理した。酢酸とアルコールで洗浄した。

Nebraska 大 (USA) の Zhang らは、液体急冷法で作製した Sm_{1-x}Zr_xCo₅ ナノ結晶材料の磁気特性を調べた。x=0 の時に高保磁力 39 kOe と 13.9 MGOe のエネルギー積を得た。Zr 量が多くなると残留磁化は増大するもののエネルギー積は少し減少した。Sm を Zr で 40% 置き換えた場合、エネルギー積の減少は 10% であった。また、板状の欠陥が見られ、磁化反転機構は核生成からピニング型に変化した。

東海大 (台湾) の Chang らは、0.9 mm 直径の Nd_{9.5-1.5x}Fe_{bal}Ti_{2.5}Zr_{0.5}B_{15+2x} (x = 0-4) 棒状磁石の微細構造および磁気特性を調べた。x=0 の時は 2-14-1 相が多量に存在したが、x=1-2 にすると非晶質相が見られるようになり、x=3-4 になると 2-14-1 相と非晶質相と一緒に斜方晶の Fe₃B 相が多量に存在するようになった。X=1-2 では磁気特性が劇的に劣化する。熱処理することにより 2-14-1 相と Fe₃B 相が現れ、鑄込んだままの時、B_r = 4.7-5.2 kG, H_{cj} = 2.7-10.9 kOe、(BH)_{max} = 1.1-3.7 MGOe であったが、熱処理後は B_r = 5.7-6.8 kG, H_{cj} = 6.2-7.4 kOe、(BH)_{max} = 5.5-5.6 MGOe となった。X=3-4 の場合は多

量の Fe₃B 相が存在するため永久磁石特性としては極めて低いものとなる。

CISRI (中国) の Zhang らは、走行用モータに使うため、高い電気抵抗と優れた磁気特性を有する希土類磁石の開発をするため、Nd-Fe-B/Dy₂O₃ 磁石をホットプレスとダイアップセット技術を用いて試作し、組織と磁気特性を調べた。Dy₂O₃ 量を 20 wt% まで増やすと、電気抵抗は 1270 μΩ cm となった。ちなみに、Dy₂O₃ を添加しない場合は 230 μΩ cm であった。Dy₂O₃ 量を 10% から 20% に増大した結果、保磁力は 7.8 kOe から 9.64 kOe に増大した。一部の Dy₂O₃ が Nd-Fe-B マトリックスに拡散し (Nd,Dy)₂Fe₁₄B となったためである。一部の Nd リッチ相は Dy₂O₃ 相に拡散して Nd₂O₃ となる。これは 850℃ でのダイアップセットの過程で起こっていると思われる。

Northeastern 大 (USA) の Obi らは、メカニカルアロイ法で作製した Mn_{0.53}Al_{0.47-x}C_x 粉末のエージングについて調べた。X=0.01 と 0.015 では 52 週後の磁気特性の変化は 7-10% 程度であり、x=0 の時の 30% 変化と比べると小さな変化である。C 添加は、τ 相の安定化とともに、長期間のエージング防止の効果がある。キュリー温度は x=0.01 で 1% の低下にすぎない。

北京大 (中国) の Li らは、MnBi/α-Fe ナノコンポジット磁石の減磁曲線をマイクロ磁気有限要素法で計算した。MnBi 相の直径は 20nm とし、α-Fe は 1-6 nm 厚さと仮定した。B_r は α-Fe の厚さとともに増大し、3 nm で 0.855 T となり、その後減少した。保磁力は 1 nm の時 691 kA/m から単純に減少し 6 nm で 94 kA/m となった。2 nm で最適な条件となりエネルギー積は 55.15 kJ/m³ となった。異方性でも等方性と同じような傾向があり、最適値は、B_r=1.47 T (t=5 nm)、H_{cj}=3200 kA/m (t=1 nm)、(BH)_{max}=322 kJ/cm³ (t=3 nm) となった。

釜慶大 (韓国) の Matin らは、HDDR 処理した Nd_{12.5}Fe_{80.6}B_{6.4}Ga_{0.3}Nb_{0.2} 粉末における残留水素 (約 1520 ppm) が保磁力に及ぼす影響を調べた。650℃ 以上でのホットプレス時に保磁力が急激に減少した。これは Nd₂Fe₁₄BH_x が分解して α-Fe および Fe₃B の軟磁性相になったためである。

軟磁性材料

Carnegie Mellon 大 (USA) の Kernion らは、 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{15.5}\text{Nb}_3\text{B}_7\text{Cu}_1$ ナノ結晶薄帯を冷間圧延して 38 % 厚さを減じた。せん断が形成され、保磁力は劇的に大きくなった。熱処理後、履歴曲線はロール前とほぼ一致した。25 kHz 以上で損失はロールした薄帯で低くなった。電力変換装置の作動周波数を高めることができる可能性がある。

GE Global Research (USA) の Johnson らは、Fe ベースの金属ガラスと低合金鋼の粉末を温間押出することで軟磁性複合材料を作製した。金属ガラスの体積割合は 75 %、67 %、100 % とした。複合体の電気抵抗は非晶質の割合が 75 % の時 $79 \mu\Omega\text{cm}$ となった。低抵抗の合金鋼相が高い電気抵抗の非晶質相と結合していることが SEM で観測できた。飽和磁化は 1.3 T で、体積割合に合致する。保磁力は 8 Oe であった。この原因は、僅かに金属ガラスが結晶化したことと先行粒子境界での磁壁のピニングによるものと思われる。

天津大 (中国) の Wang らは、Si リッチな (FeCoNi) 基 ナノ結晶合金 $\text{Ni}_5(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{68.5}\text{Si}_{17.5}\text{Nb}_3\text{B}_5\text{Cu}_1$ の構造と磁気特性を DSC、XRD、初透磁率の温度依存性を室温から 680 °C の温度範囲で調べた。急冷後の試料は高い 2 次結晶化温度を示し、軟磁性相を析出するための結晶化温度範囲が広がった。熱処理温度は透磁率に大きな影響を与え 640 °C での熱処理したものは広い温度範囲で高い軟磁性特性を示した。10 kHz での初透磁率が 600 °C まで 1000 以上であった。

東北大の浦田らは、 $\text{Fe}_{83.3+x}\text{B}_7-x\text{P}_9\text{Cu}_{0.7}$ ($x=0.0-2.5$) ナノ結晶の構造と磁気特性を調べた。673 K での熱処理後、非晶質相の中に均一な $\alpha\text{-Fe}$ 相の生成が見られた。Fe 量を増加させると結晶粒は 18.1-14.6 nm に減少した。同時に飽和磁化が増大し、保磁力が減少した。X=1.0 で $B_s=1.72\text{ T}$ 、 $H_c=2.9\text{ A/m}$ となった。ただし、 $x \geq 2.0$ では $\alpha\text{-Fe}$ の粗大化により保磁力が急激に劣化した。X=1.0 時の鉄損は 50 Hz-1.6 T で 0.26 W/kg となった。

Metglas Inc(USA) の Hasegawa らは、Fe 基アモルファスにおいては張力下での熱処理と磁界中熱処理が局所的な原子対構造および磁気異方性に対して同様な効果を及ぼすことを明らかにした。

嶺南大 (韓国) の Kim らは、FeCo ナノ

粒子を、水素化ホウ素ナトリウム反応時間を 5, 10, 20, 30 分と変化させて、共沈法で作製した。XRD では全ての試料で $\alpha\text{-FeCo}$ が生成していることが分かった。反応時間が短くなるにつれ平均粒径は 31 nm から 21 nm に僅かに減少した。最大の磁化は 5 分のもので 300 K で 204 emu/g となった。

逢甲大 (台湾) の Yang らは、水アトマイズ法で作製した $\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{82}\text{Mo}_2$ (wt. %) 合金をプラネタリーミルで 2 時間、4 時間それぞれ処理した磁性フィラーを 70 wt% 含んだエポキシ複合材を作製し、2-18 GHz の周波数範囲で複素誘電率と透磁率を測定した。アスペクト比が増大するに伴い ϵ' 、 ϵ'' 、 μ' 、 μ'' は増大した。5 GHz 以上で ($\mu' - 1$) は負になった。 μ'' の周波数依存性は Snoek の限界を超えた高い共鳴周波数を示した。2 mm 厚さの吸収体では、ミル前は 14.6 GHz で -12.1 dB であったものが 2 時間ミル後の試料では 13.0 GHz で -20.4 dB、4 時間ミル後では 11.0 GHz で -13.1 dB となった。

天津大 (中国) の Wen らは、($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$) $_{78.4}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_{2.6}\text{Cu}_1$ ($x=0.35, 0.5, 0.65, 1$) ナノ結晶材の磁気特性に及ぼす磁場中熱処理効果を調べた。磁場中熱処理により結晶の割合は増加し、磁歪は明らかに減少した。Co で Fe を置換した場合、 $x=0.5$ でペアオーダにより最大の磁気異方性が観測された。 $x=0.35$ で磁歪が低くなり、結晶の割合が高くなり、最良の高温軟磁性特性が得られた。

IIT Madras(India) の Chunchu らは、37 m/s のロール速度の液体急冷法で作製した $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_8\text{CuV}_{3-x}\text{AlNb}_x$ ($x=0, 1.0, 1.5$) ナノ結晶薄帯の磁気インピーダンスを測定した。非晶質相中に Fe_3Si の結晶相が分布していた。Scherrer の式で平均結晶粒径を見積もった結果、 $x=0, 1.0, 1.5$ でそれぞれ 44, 39, 35 nm であった。4 MHz での最大の磁気インピーダンスは $x=1$ の薄帯を 100 °C で 15 分熱処理したもので 61 % となった。

South Florida 大 (USA) の Ruiz らは、軟磁性アモルファス薄帯 $\text{Co}_{65}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_{14}$ (type I) と $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Ni}_1\text{Mo}_2\text{B}_{12}\text{Si}_{12}$ (type II) に Co フェライトをパルスレーザで 50 nm 蒸着することで磁気インピーダンスと磁気感度がエンハンスされることを見出した。Type I では、97 % と 42 %、type II では 34 % と 50 % にそれぞれ増加した。

NIRDTP(Romania) の Chiriac らは、硝子被覆したファイナメント ($\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$) のナノワイヤおよびサブミクロンワイヤの微細組織と磁気特性を調べた。10-20 nm 径の DO_3 型ナノ結晶が非晶質相に埋め込まれた形になっている。その割合は 550 °C と 600 °C で異なり、その割合は磁壁移動の速度に大きな影響を与える。

NIMTE (中国) の Dong らは、外径 10 mm、内径 6 mm、厚さ 1 mm のリング状 ($\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}$) $_{68}(\text{B}_{0.811}\text{Si}_{0.189})_{27}\text{Nb}_5$ 金属ガラスを銅金型に鑄造することで作製した。保磁力は 0.55 A/m、最大透磁率は 433,000、50 Hz で交流磁界 1.2 A/m での透磁率は 19,400 であった。また、50 Hz-0.5 T での鉄損は 0.09 W/kg となった。

NIMTE (中国) の Zhang らは、液体急冷法で作製した ($\text{Fe}_{0.79+x}\text{P}_{0.1-x}\text{C}_{0.04}\text{B}_{0.04}\text{Si}_{0.03}$) $_{99}\text{Cu}_1$ ナノ結晶材を熱処理して 1 次結晶成長をさせて優れた軟磁気特性を得た。 $B_s=1.74\text{ T}$ 、 $H_c=4.9\text{ A/m}$ 、1 kHz での実行透磁率 22,900、鉄損は 1.0 T-400 Hz と 1.0 T-1 kHz でそれぞれ 3.1 W/kg、8.9 W/kg であった。