

内外 BM 技術動向

専務理事 大森 賢次

Intermag 2014 が 2014 年 5 月 4 日から 8 日にかけて Dresden (Germany) で開催された。その一部が IEEE Transaction on Magnetics Vol.50 Nov. 2014 (11) に掲載されたのでアブストラクトを参考にして興味ある論文を紹介する。

硬磁性材料

長崎大学の中野らは、真空アーク蒸着法で Nb を添加した等方性 Nd-Fe-B/ α -Fe 厚膜を形成し、パルス熱処理した。アークのエネルギーを 44 から 11 J に低下すると製膜速度は 20 から 5 $\mu\text{m/h}$ と遅くはなったが、ドロップレットの影響が少なくなり、 $(\text{BH})_{\text{max}}$ は増大した。29 μm 厚さの試料で $B_r = 0.92 \text{ T}$, $H_c = 390 \text{ kA/m}$, $(\text{BH})_{\text{max}} = 79 \text{ kJ/m}^3$ が得られた。

NIMTE (中国) の TANG らは、液体急冷粉を熱間塑性加工して $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石を試作した。結晶の形は粗大化したものも見られたが、プレート状であった。磁化反転機構を調べるため H_c/M_s の H_A/M_A 依存性を、温度を変えて測定した。反転磁区の伝搬とピーニングの両方が同時に生じている。

NIMS の上野らは、非分極中性子線を使った SANS で、Pr-Cu 浸漬有無の Nd-Fe-B 熱間塑性加工ナノ結晶磁石の磁化反転機構を調べた。印加磁界に対する SANS 強度の依存性は Pr-Cu を浸漬した試料で抑制された。[001] 軸に沿った $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の孤立化が Pr-Cu 浸透で生じて保磁力が増大した結果である。

NIMTE (中国) の JIN らは、熱間塑性加工した Nd-Fe-B 磁石の機械特性を調べた。粒界破壊が起こった。結晶粒に形状異方性はあるが機械特性は等方的であった。圧力印加方向の機械特性は直角方向に比べて大きく、熱間塑性加工度が高まるほどその差は広がった。70% 加工度で密度 7.613 g/cm^3 , $(\text{BH})_{\text{max}} = 45.8 \text{ MGOe}$ となった。

CISRI (中国) の LI らは、Nd-Fe-B 磁石の電気抵抗を高めるため MQF1 と CaF_2 を複合化して熱間塑性加工磁石を試作した。湿式混合して作製した試料の断面の微細組

織には滑らかな CaF_2 層が見られた。エネルギー積は CaF_2 添加量の増大とともに低下して 32.6 MGOe となったが、電気抵抗は CaF_2 が 20 vol% の時、圧縮方向で $1,280 \mu\Omega\text{cm}$ となり、Nd-Fe-B の $230 \mu\Omega\text{cm}$ に比べて高くなった。

河北工程学院 (中国) の ZHENG らは、MQP-F1 と NdF_3 を複合化して熱間塑性加工磁石を試作した。界面活性剤無しでめろ乳鉢で混合する方法とヘプタンを使った遊星ボールミルでミルする方法で作製した粉末を用いた。前者で作ったものは不均一であったが 5% NdF_3 で $(\text{BH})_{\text{max}} = 39.24 \text{ MGOe}$ 、圧縮方向の電気抵抗は $330 \mu\Omega\text{cm}$ となった。

Aalen 大学 (Germany) の GOLL らは、Nd-Fe-B 磁石に代わる磁石として高価な希土類の量を劇的に低減した磁石探索をカー効果を使った磁区観察データを頼りに進めている。一軸異方性特有の磁区構造から異方性を見積もり、そのコントラストから磁化の大きさを見積もる。また、温度を変化させることでキュリー温度についても見積もることができるとしている。検討した化合物としては、 $\text{Fe}_{14}((\text{Ce}, \text{La}, \text{Y})_{1-x})_2\text{B}$ 、 $\text{Fe}_{11-x}\text{Co}_x\text{TiCe}$ 、 $\text{Fe}_{28-x}\text{Co}_x\text{TiCe}_3$ 、 $\text{Fe}_3(\text{Zr}, \text{Ce})\text{Fe}_{23}(\text{Zr}, \text{Ce})_6$ などであり、合金そのものをるつぼとして使って、添加元素、置換元素の影響を探っている。

NIMTE (中国) の CAI らは、HDDR 粉をホットプレスして作った磁石の保磁力を高めるため結晶粒界に NdCu 共晶合金を拡散させる方法を試みた。その結果、保磁力は 15.4 から 17.8 kOe に増大し、保磁力の温度変化も $-0.549\%/K$ から $-0.519\%/K$ に低減した。Nd リッチ相が隣り合った主相の粒界を構成しているのが観測できた。保磁力に及ぼす微細組織の影響をさらに調べた結果、Nd リッチ相が粒界の交換相互作用を分断していることが分かった。

漢陽大学校 (韓国) の MOON らは、MnBi 磁石を液体急冷、熱処理、ボールミル、磁氣的配向、熱間圧縮の工程で作製した。Mn-Bi 液体急冷薄帯は低温相の MnBi と未反応の Mn と Bi で構成されている。低温相を増加させるため酸素を制御した大気中で熱処理した結果、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 12 時間の熱処理で飽和磁化が 57.90 emu/g となった。これを磁界中で配向してホットプレスすると密度は 8.71 g/cm^3 となった。常温で、 M_r/M_s は 0.79 であり、 $(\text{BH})_{\text{max}}$ は 6.7 MGOe となった。150 $^\circ\text{C}$ に温度を上昇させると、保磁力

は $6,387 \text{ Oe}$ から $18,540 \text{ Oe}$ に増大し、 $(\text{BH})_{\text{max}}$ は 5.5 MGOe となった。

NIMTE (中国) の LI らは、2:17 タイプの SmCo 合金の水素化に及ぼす Fe の影響を調べた。铸造したままの $\text{Sm}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_x\text{Cu}_{0.0068}\text{Zr}_{0.034})_{7.33}$ 合金で $x = 0.251, 0.265$ の場合は 0.3 MPa の水素圧の下で水素崩壊が生じたが、 $x = 0.237$ の場合は水素崩壊は起こらなかった。Fe を増やすと 1:5 または 2:7 相を含むネットワーク構造が均一で微細に生成された。ただし、 $1,190 \text{ }^\circ\text{C}$ の熱処理でこのネットワークは消失した。一方、熱処理した合金では全ての組成で水素崩壊が可能であった。ただ、Fe 量が多くなると水素崩壊の可能性は高まった。これらは 1:7 相が Fe を置換することで格子間隔が広がり水素崩壊が改善された結果と考えられる。

NIMTE (中国) の WANG らは、MQF-F と NdF_3 を複合化して熱間塑性加工磁石を試作した。 NdF_3 微粉を分割して加える方法を試みた。電気抵抗は NdF_3 添加量が多くなるにつれて高くなり、5.3 wt% で $1,190 \mu\Omega\text{cm}$ と約 8 倍に増加したが $(\text{BH})_{\text{max}}$ は約 34 MGOe に低下した。2.12 wt% 添加では電気抵抗は $220 \mu\Omega\text{cm}$ で $(\text{BH})_{\text{max}}$ は約 37 MGOe であり保磁力は 16 kOe に増大した。

Delaware 大学 (USA) の EL-GENDY らは、 $\text{Mn}_{2.3}\text{Ga}$ 合金を液体急冷法で作成した後 (DO_{19} 構造であった)、 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理して主に DO_{22} 構造とした。その結果、室温で保磁力は 8 kOe 、磁化は 10 emu/g となった。SEM 観察の結果、急冷直後には微細な ($0.5\text{-}1 \mu\text{m}$ 程度の) 棒状の DO_{19} が見られたが、長時間の熱処理で 100 nm 程度の粒状のナノ粒子に変化した。 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ で 16 時間さらに熱処理を加えた結果、磁化は 18 emu/g まで高められた。

Darmstadt 大学 (Germany) の JIAN らは、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ ($x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.35$) 合金単結晶の結晶磁気異方性と飽和磁化の温度依存性を $10\text{-}1000 \text{ K}$ で測定した。 $x = 0.25$ の時、室温で結晶磁気異方性は 450 kJ/m^3 、飽和磁化は $148 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であった。また、キュリー温度は x が 0.2 と 0.35 でそれぞれ 966 と 930 K となり x の増加に伴い低下した。MnAl や MnBi などの硬磁性材と複合化したナノコンポジット磁石用の半硬磁性材として有望である。

NIMTE (中国) の YAN らは、 $\text{Ce}_{30.5}\text{Fe}_{69.5}\text{B}_1$ (mass%) のストリップキャスト合金で Ce ベースの焼結磁石の磁気特性向上を試みた。SC 材は CeFe_2 と Fe リッチ相を含む $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ であった。Ho や Nd を少し添加

すると微細組織は Nd-Fe-B と似たようなものになった。SC 合金の微細組織を最適化することでエネルギー積を高めることができた。結晶粒界の表面層を最適化することで改良された。4 wt%Nd 添加品 $Ce_{22}Ho_5Nd_4Fe_{Bal}Mn_{0.96}B_{0.94}$ で B_r は 9.41 kG、 H_c は 3.59 kOe、 $(BH)_{max}$ は 18.45 MGOe に増大した。

NCSR Demokritos(Greece) の MARGARIT らは、Nd-Fe-B 焼結磁石を 2.45 GHz のマイクロ波加熱法で作製した。1,173 K、610 秒の短時間加熱で密度は 7.4 g/cc 程度となったが、保磁力は 3-4 kOe にとどまった。

Trinity Coll(Ireland) の TOZMAN らは、 $La(Co_{5-x}Fe_x)$ および $La_2(Co_{7-x}Fe_x)$ をボールミル粉碎した後固めて磁気特性及び構造を調べた。800 °C で 3 分加熱後急冷した $LaCo_{4.8}Fe_{0.2}$ で 1.08 T の高保磁力を得た。Fe の置換を $x = 1$ まで変化させた結果、保磁力の劣化無しに飽和磁化は 20 % 高まった。850 °C で 3 分加熱後急冷した La_2Co_7 では室温で 1.2 T、4 K で 1.92 T の保磁力が得られた。ただし、Fe の置換で飽和磁化が高まるということは起こらなかった。

ENS Cachan(France) の PASKO らは、液体急冷法と SPS 焼結技術で $Mn_{54}Al_{44}C_2$ 磁石を試作した。4 から 300 K の温度で 14 T の磁界を印加して磁気特性を調べ強磁性部分を見積もって飽和磁化と異方性磁界調べた結果、4 K で $\sigma_s = 115 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $\mu_0 H_s = 5.1 \text{ T}$ 、300 K で $\sigma_s = 100 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $\mu_0 H_s = 3.8 \text{ T}$ となった。

愛知製鋼の御手洗らは、d-HDDR 法で $Nd_{27.5}Fe_{68.1}B_{1.1}Nb_{0.29}$ (mass%) を作製した後、NdCuAl を拡散処理して平均粒径 121 μm の異方性磁石粉とした。エポキシ樹脂(2.75 wt%) と平均粒径 3 μm の SmFeN 粉(20 wt%) と一緒に混練した後、ステアリン酸亜鉛を潤滑剤として 0.4 wt% 混合してコンパウンドにした。1 t/cm² の成形圧で 6 g/cm³ の密度が得られ、d-HDDR 粉にマイクロクラックが生じないため、成形前の特性に比べて僅かな劣化で済み、20 MGOe クラスのエネルギー積が得られた。

軟磁性材料

忠北大学校(Korea)の PHAN らは、 $Fe_{78-x}Cr_xSi_4Nb_3B_2Cu_1$ ($x = 1, 3, 6$) を液体急冷法で作製した。キュリー温度は G 置換量が増加すると減少した ($x = 1$ で 430 K、 $x = 6$ で 322 K)。これは Fe 間の強磁性交換相互作用が減じたためである。キュリー温度付近のアロットプロットで磁化解析を行った結果、臨界指数は $\beta = 0.367-0.376$ 、 $\gamma = 1.315-1.338$ となり 3 次元ハイゼンベルクモデルの $\beta = 0.365$ 、 $\gamma = 1.336$ に近い値となり短距離強磁性秩序の存在が証明できた。

D.B.J. Coll(India) の SHINDE らは、 $Ni_{0.5}Cu_{x/2}Zn_{(0.5-x/2)}Fe_2O_4$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) を、反応温度を 100, 125, 150 °C として作り、その後マイクロ波オープンで焼結した。XRD の結果、フェライト相はいずれの条件でもできておりキュリー温度に変わりは無かったが、125 °C の場合に $x = 0.4$ で、50 emu/g 程度の飽和磁化、60 Oe 程度の保磁力、0.5 の体積磁化率が得られた。結晶サイズは 41.866 - 200.909 nm の範囲であった。MLFCL(multilayer ferrite chip inductor) 用途を目的としている。

電子科技大学(中国)の HUAN らは、 SnO_2 を添加した低温焼成 $Ni_{0.35}Cu_{0.18}Zn_{0.45}Co_{0.02}Fe_{1.95}O_4$ フェライトの微細組織および DC バイアス磁気特性を調べた。全てスピネル構造を有し、 SnO_2 量が増加すると平均粒径、焼結密度、飽和磁束密度は徐々に減少した。0.75 wt% SnO_2 の試料でより大きな重畳磁場 $H_{70\%}$ (増分透磁率が初透磁率の 70% になる磁場) が得られた。

漢陽大学校(Korea)の CAO らは、センダスト粉と EPDM ゴムを混合した複合膜のインダクタを回路に埋め込み、0.025 mm 厚の銅をエッチングして 0.1 mm 幅、0.1 mm ピッチで 16 ターン、2 層のスパイラル状回路を作った。測定結果は 5.0 μH 、720 m Q でありシミュレーションの値 4.7 μH 、770 m Q 相当となり、広い周波数領域で比較的高い透磁率と Q 値が得られた。このインダクタは柔軟性がありサイズは 10 mm × 7 mm × 0.3 mm であり、柔軟性のある印刷された回路 Step-up dc-dc converter に使われる。出力は 1.8 W(4.5 V / 400 mA) で、スイッチング周波数は 1.2 MHz である。製作した DC-DC コンバータの最大効率は 84 % であった。

東北大学の ZHANG らは、150 μm 以下のサイズの Fe リッチな $Fe_{83.3}Si_4B_8P_4Cu_{0.7}$ 非晶質粉を回転水中アトマイズ法で作製し

た。800 MPa の圧力下の SPS 法で外径 13 mm、内径 8 mm、高さ 4-6 mm のトロイダルコアを作製した。相対密度は 89 % であった。粉末は非晶質の中にナノ結晶の α -Fe を含む構造をしている。50 MHz の周波数領域で 50 以上の初透磁率が得られた。密度上昇で初透磁率 364 が期待できる。保磁力は小さく 80 A/m であり、高周波でのコアロスにはレジンによる電気的な絶縁で得られる。0.5 や 1 T の磁束密度で測定したコアロスは Somaloy に比べて小さい。フェライトでは実現できないレベルの高周波、高磁束密度応用ギャップを埋める材料として期待できる。

漢陽大学校(Korea)の CHOI らは、燃焼合成、水素還元、樹脂とフィラーの混合後ホットプレスで重ねて複合シートを作製した。水素還元温度を制御して Fe のナノ粉および 75 wt% の Fe:Si:Al (95:3:2) を含むシートの磁気的および誘電的な特性を評価した。1 GHz の周波数で、誘電率は 2.5、誘電損失は 1 % 以下、透磁率は 2.0 で磁気的ロスは 15 % 以下であった。この結果は、 Co_2Y 型の六方晶 Ba フェライトで作ったアンテナに比べて 4.9 倍改善されたバンド幅を有している。このシートは機械的にも柔軟性がありコンフォーマル(共形)構造になっており、携帯端末のアンテナとして有望である。

IIT Madras(India) の MALLESH らは、 $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ 組成のナノ粉をゾルゲル自動燃焼法で作製した。10-40 nm の球状粉を大気中 1,200 °C で熱処理すると 60 nm 直径、500 nm 長さのシリンダー状になった。大気中 600 °C で熱処理すると Fe_2O_3 、 Mn_2O_3 などの不純物相が現れるが、不活性ガス中 600 °C で熱処理すると単相スピネル構造が得られ、 $M_s = 60 \text{ emu/g}$ 、 $H_c = 55 \text{ Oe}$ の磁気特性を示した。また、1,200 °C から急冷すると磁気特性は $M_s = 62.3 \text{ emu/g}$ 、 $H_c = 3 \text{ Oe}$ となった。

長崎大学の箭内らは、塩化コリンとエチレングリコールを含む深共晶溶媒で電気メッキすることで約 22 μm 厚さの Fe-Ni 合金膜を作製した。Fe の割合は液中の Fe 試薬量に対して直線的に増加した。また、電流効率は広い範囲で 88 % 以上であった。bcc または fcc の Fe-Ni 結晶相で軟磁性が実現出来た。 $Fe_{26}Ni_{74}$ の膜で $M_s \approx 100 \text{ emu/g}$ 、 $H_c \approx 1 \text{ kA/m}$ となった。