## 内外 BM 技術動向

専務理事 大森 賢次

The 61st MMM Conference が 2016 年 10 月 31 日から 11 月 4 日にかけて New Orleans(USA) で開催された。その一部が AIP Advances vol.7 (5) May 2017 に掲載されたのでアブストラクトなどを参考に して興味ある論文を紹介する。

## 硬磁性材料

CAS(中国)のLIUらは、NdFeB磁石のNdをCeで置換した影響をマイクロマグネティックシミュレーションで調べた。 粒界層が体積分率で27%(粒界層の厚さが4nm)の場合Ceを20-30%置換した系で保磁力が異常に増大する傾向がみられた。この効果は粒界層がない場合、または粒界層の交換結合や異方性定数が大きすぎる場合には見られないことが分かった。

北京大学 (中国)の FU らは、Nd(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>10.5</sub>M<sub>1.5</sub> (M=Mo, V)をアーク溶解および熱処理で作製し、Co 置換量に対する磁気特性の変化を調べた。合金粉の格子定数は Co 置換量が増加するに伴い減少したが、窒化処理により増大することで、キュリー温度、磁化、磁気異方性が増大した。  $x \le 0.3$ でそれぞれ増大したが、x>0.3では Co によるバンド構造の変化が起こり、磁気特性は劣化した。NdFe<sub>9.45</sub>Co<sub>1.05</sub>Mo<sub>1.5</sub>N $_x$ で H $_{CI}$ は4.6 kOe、(BH) $_{max}$ は20 MGOe となった。

CAS(中国)のZHAO らは、界面活性剤を用いた3段階ボールミルで MMCO<sub>5</sub>のナノフレークを作製した。界面活性剤はオレイルアミンとオレイン酸1:1、溶媒はヘプタン、400 $\mu$ m粉末約5gをステンレスボール対粉末の比率を20:1として粉砕した。粉砕は150 rpmで4時間、250 rpmで8時間、350 rpmで7時間の3段階とした。250 rpmで8時間処理後の粉体の大きさは40 nm、0.9 $\mu$ mであり、 $H_{CJ}$ と $B_r$ はそれぞれ5.89 kOe と 0.75 kG となり、その後の粉砕で保磁力は減少した。

**千葉工大の斉藤らは、**Cu をコートした Sm-Fe-N 粉末を SPS で固化した。コート なしの粉末に比べて固化は進み、473~Kの温度では $6.52~g/cm^3$ (85%)、673~Kでは $7.20~g/cm^3$ (93.9%)となった。ただし、成形温度が高くなると保磁力の劣化が進んだ。473~Kでの $H_{CI}$ は9.5~kOeでありSm-Fe-N粉末の値を保っことができた。

千葉工大の斉藤らは、SPS を用いて  $Nd_{70}Cu_{30}$  (融点は 793 K) の微粉と MQP を 723 K で 300 s、 100 MPa でホットプレスした後、923 K、約 200 MPa で加圧して熱間塑性加工して結晶粒を配向させた。 2 %までの添加で  $B_r$  は殆ど変化しないが、 $H_{CJ}$  は 10.3 kOe まで急激に増大し、(BH) $_{max}$  は 42.4 MGOe となった(Nd-Cu添加なしでは 30 MGOe)。 3 %添加で  $H_{CJ}$  は 14 kOe 以上に増大したが  $B_r$  の低下がみられた。

CAS(中国)のLIらは、液体急冷法で作製した(Nd<sub>1-x</sub>MM<sub>x</sub>)<sub>13.5</sub>Fe<sub>79.5</sub>B<sub>7</sub>(x=0,0.2 0.40.6 0.8,1) 薄帯の磁気特性と熱安定性を調べた。MM 置換により  $T_{C}$ ,  $H_{CI}$ ,  $B_{r}$ , (BH) $_{max}$  いずれも直線的に減少した。MM $_{13.5}$ Fe $_{79.5}$ B 薄帯で  $H_{CI}$ が 8.2 kOe、(BH) $_{max}$ が 10.3 MGOe となった。Ce 添加により  $T_{C}$  が低くなるため  $B_{r}$  の温度係数は-0.13 %/ $\mathbb{C}$ から-0.22 %/ $\mathbb{C}$ に劣化したが、保磁力の温度係数は MM 置換で-0.42%/ $\mathbb{C}$ から-0.33%/ $\mathbb{C}$ と顕著に良くなり、x=0.2 と x=0.4 で 400K での保磁力はNd $_{13.5}$ Fe $_{79.5}$ B に近い大きな値を示した。

Ames Lab(USA) の Anderson らは、7.3Al-13.0Ni-38Co-32.3Fe-3.0Cu-6.4Ti (wt.%) の組成を有する微細結晶のアルニコ8Hの粉末を高圧力アトマイズ法で作製した。この粉に一軸応力を与えて成形することで好ましい組織を有する異常結晶成長をさせることができた。印加応力の大きさによって2つのモードが可能である。一つは、高圧応力で結晶組織に回転が起こり、もう一つは好ましい組織を作る粒界エネルギーとなる。200 kPa以上400 kPa以下の応力下で最良の状態が得られた。

北京大学(中国)の SHAO らは、 $Mn_{54}Al_{46}$ 組成の合金をストリップキャスト(SC)することで大量の $\tau$ 相の MnAI を一工程で作製できることが分かった。50 kOe の印加磁界下で SC 試料の磁化は 114 emu/g、保磁力は 1 kOe 以下であった。一方、SC 試料を 0.1 mm以下にした粉末で保磁力は 2.8 kOe、磁化は 63.9 emu/g となった。 $Mn_{52}Al_{48}$  や  $Mn_{56}Al_{44}$ 組成では $\beta$ 

相やγ2相が現れるため磁気特性は低い結果となった。

華南理工大学(中国)のCHEN らは、 高エネルギーボールミルで  $Fe_2O_3$  と  $SrCO_3$  を粉砕した後、1200 ℃で 2 時間焼成して  $SrFe_{12}O_{19}$  粉末を作製した。ボールミル時間を 2 時間から 10 時間まで変化させたが、粉砕時間が長くなるに従い <001> 成長から < hk0> 成長になった。2 時間の試料で保磁力は 2,705 Oe で飽和磁化は 69.5 emu/g となり理論値 72 emu/g に近い値になった。

**CAS(中国)のSHANGらは、** MM<sub>14</sub>Fe<sub>79.9</sub>B<sub>6.1</sub>焼結磁石を作製した。Ce<sup>4+</sup>が Nd<sup>3+</sup>のサイトを占めることで格子定数が縮んだ結果、キュリー温度は約 210 ℃に低下した。焼結温度を 1010 ℃から 1030 ℃とした結果、密度は 6.85 g/cm<sup>3</sup>から 7.52 g/cm<sup>3</sup> に増大した。1,010 ℃で 2 時間焼結し、900 ℃で 2 時間熱処理した結果、H<sub>C</sub>が 1,080 Oe、(BH)<sub>max</sub>が 7.6 MGOe となった。1,050 ℃以上の温度で焼結すると結晶粒は非常に大きくなり磁気特性は劣化した。La-Fe-B では 2:14:1 相の形成には厳密な技術条件が必要であるため、結晶粒内の La 組成は約 7.5 at% まで低下させた。

Delaware 大学 (USA) の Gabay らは、 MnBi 合金を粉砕して熱処理をする際に焼 結が進まないよう CaO 粉を粉砕時に一緒 に投入した。300 ℃で 15 時間熱処理した 結果、焼結及び粒成長が起こらず保磁力が 顕著に増大した。CaO を取り除いたのち測 定した粉末の磁気特性は室温で H<sub>CI</sub> が 14.4 kOe、(BH)<sub>max</sub> が 10 MGOe となった。温 間圧縮でフルデンスにした結果、H<sub>CI</sub> は 8.5 kOe、(BH)<sub>max</sub> は 5.3 MGOe となった。

**AIST の岡田らは、**サブミクロンサイズ の  $Sm_2Fe_{17}N_3$  を生成することで 20 kOe 以上の高保磁力を得ることができるが、凝集で残留磁束密度が低下してしまう問題は 水素還元中に生じる $\alpha$ -Fe の粒成長にある と考え、 $Ca(NO_3)_2$  と一緒に立方晶へマタイトを水素還元することで約 100 nm の  $\alpha$ -Fe を生成して検討を行った。その結果、凝集を低減して平均粒径  $0.66~\mu$  m の粉末を作ることに成功した。残留磁化は 105~emu/g(約~10~kG)、保磁力は 24.1~kOe~bc となった。

東北大学の山崎らは、d-HDDR 法で異方性 Nd-Fe-B 粉末を、HD 時間を変えて作製した。HD の時間を延ばすと異方性は減少

## BM インフォメーション

した。600-1200 nm の粗い粒で 200-600 nm の細かな粒に比べて高い c- 軸配向が見られた。HD 処理後、高い異方性が見られた粒では  $NdH_2$  とa-Fe のラメラ構造が広い領域で見られた。ラメラ構造が同じ方向に揃っていると  $Nd_2$ Fe<sub>14</sub>B の c- 軸配向が進んだ。ラメラ領域の体積割合が異方化に強く関係している。

NIMTE CAS(中国)のLIUらは、(Sm,Dy,Gd)(Co,Fe,Cu,Zr)。磁石のセル境界相を変化させて磁気特性を調べた。3 wt% Dy-Co添加の場合、適度な大きさのセル(110-130 nm)でセル境界相が均一で連続的となり磁壁のピン止め効果が強く働き保磁力は23.88 kOeと大きくなった。Dy-Co添加が少ない場合にはセルサイズが大きくなり(約200 nm)、かつ、薄く不連続なセル境界相となり、十分なピニング効果は見られなかった。また、Dy-Co添加が多すぎるとセルサイズは小さくなり(約100 nm)、かつ、厚いセル境界相となり、2相の磁化曲線となった。いずれの場合も保磁力は低下した。

NEC TOKINの 町 田 ら は、 Sm(Fe,Cu,Zr,Co)<sub>7.5</sub> 磁石をインゴット状 態で均一化処理を行い、短時間高温焼結及 び長時間固溶体熱処理をすることで、20 ℃で (BH)<sub>max</sub> が 34.0 MGOe、H<sub>CB</sub> が 11.3 kOe、150 ℃で H<sub>CR</sub> は 10.6 kOe となった (これは8% Dy添加のNd-Fe-Bより大き な値である)。熱処理したインゴットは明 らかに 1-7 相であることが光学顕微鏡で確 認された。磁界を印加したカー効果で磁区 を観察した。逆磁区は均一に生成されたが、 内部の粒子からの生成は観察されなかっ た。セルの大きさは約150-300 nmであり、 Fe と Cu はそれぞれ 2-17 相と 1-5 相に完 全に分かれて濃縮されていた。Cu の濃度 は 1-5 相で 40 at% まで高まった。1-5 相 と 2-17 相間の磁壁エネルギーの差が組成 均一化により微細構造の制御が行われ増加 した結果による。

IMSS(KEK)の塚原らは、等方性ナノ結晶磁石の保磁力を、LLG 式を使ってシミュレーションした。粒間の交換相互作用の方向に保磁力は依存することが分かった。粒間の交換相互作用の方向と外部磁界の方向が垂直になると磁化反転は抑制されるため保磁力は強められるが、平行になると双極子相互作用により磁化反転は伝搬し、保磁力は低下する。

内蒙古科技大学(中国)の ZHANG ら は、(Pr,Nd)<sub>15-x</sub>Ce<sub>x</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> (x=0-10) の焼結 磁石を試作した。x が 0-2 では 10.22 kOe から 5.4 kOe まで低下し、x が 3 で 7.68 kOe と増加したもののその後再び Ce の増 加に伴い減少した。一方、結晶磁気異方性 とキュリー温度は単調に減少した。 x ≤ 3 の場合は、RE₂Fe₁₄B に含まれる Ce 量は平 均値に比べて多く、x>3 になると平均値よ り少なくなる。このことから Ce が主相で なく粒界相に押し出される傾向があること が分かる。主相中への Ce の取り込み量に よって Ce と Pr-Nd の分布が変わり、異方 性の変化が生じるため異常な保磁力の動き となる。省原料の組成計画のガイドライン となる。

北京工業大学(中国)のLI らは、  $(Nd,Tb)_2Fe_{14}B$  合金粉を界面活性剤を使った高エネルギーボールミルで作製した。1時間粉砕で60 nm、7時間粉砕で33 nm の結晶粒径となった。3時間粉砕した場合ナノフレークは100 nm厚さ、2  $\mu$ m直径でアスペクト比は20になった。I(006)/I(105) の割合も3時間でピークを示した。一方、保磁力は単調に減少した。 $M_r$  は11 kGであり、困難磁区方向の $M_r$  は1.8 kGであり強い磁気異方性が見られる。最適な磁気特性は $M_r$ =11 kG、 $H_C$ =7 kOe、(BH)  $\mu$ =24.7 MGOe となった。

金慶大学校(韓国)の KIM らは、ダイアップセット法により、DyF3-LiF 塩を添加して高電気抵抗 Nd-Fe-B を試作した。 Nd<sub>13.6</sub>Fe<sub>73.6</sub>Co<sub>6.6</sub>Ga<sub>0.6</sub>B<sub>5.6</sub> の 急 冷 粉 と 25 mol% DyF3-75 mol% LiF 塩をホットプレス後ダイアップセットして磁石とした。電気抵抗は 400  $\mu\Omega$ cm となり塩添加なしの場合の 190  $\mu\Omega$ cm に比べて高い値を示した。塩がフレークの表面を均一に覆ったためであり、また、塩に含まれる Dy とフレークの Nd との置換が起こったため保磁力の増大が起こったと考えられる。磁気特性は DyF3 ドープ磁石と同じに保磁力(約 18 kOe) と残留磁束密度(約 12 kG) が実現できた

Silesia 大学 (Poland) の Ziolkowski ら は、 $(Fe_{78}Nb_8B_{14})_{1-x}Tb_x$  (x=0.08-0.1,0.12) ナノ結晶バルク材を真空吸い込み法で作製した。試料の径は 0.5-1.5 mmであった。Nb を多く入れたことで特別な微細組織となり、キャストしただけで非常に高い保磁力が得られた。直径が 0.5 mmで x

が 0.12 の時の保磁力は 8.6 T となり、 x が 0.1 では 5.6 T となった。 Tb 量と冷却 速度が重要である。

CISRI(中国)のZHUらは、ダイアップセット法によるNd-Fe-Bナノ結晶磁石の結晶粒の異方化機構について調べた。伝統的な拡散クリープモデルでは、熱流動学的プロセスを完全に説明することはできず、異方化は結晶粒の滑りと粒界の液相を介した回転および再結晶時の優先的な結晶粒成長に起因すると主張している。ないこれまで考えられてきたを作製した。 $H_{CI}$ は760.1 kA/m、 $B_r$ は1.469 T、(BH) $_{max}$ は427.1 kJ/m $^3$ であった。

CISRI (中国) の DONG らは、中国の磁石産業と R&D 活動について紹介した。 焼結 Nd-Fe-B 磁石の生産量は 2001 年に 6,500 トンであったものが、2015 年には 126,300 トンになった。平均で 23.5% の伸びである。中国での生産キャパは実需に対してオバー気味である。ただこの時期を使って各種 R&D が進められている。

CISRI(中国)のSONGらは、Fe リッ チな Sm(Co<sub>0.65</sub>Fe<sub>0.26</sub>Cu<sub>0.07</sub>Zr<sub>0.02</sub>)<sub>7.8</sub> 焼結磁 石を作製して熱処理による相変化を詳しく 調べた。1,103 Kで 20 時間熱処理を行っ た後、ステップ冷却を行い、673 Kで10 時間保持した。B<sub>r</sub> は約 11.5 kG で一定で あったが、H<sub>CI</sub> は 7.9 から 31.5 kOe と増 大した。最終的な (BH)<sub>max</sub> は 32 MGOe と なった。1,453 Kで4時間熱処理した際に は1:7H 構造であり、1,103 Kで 20 時間 等温エージングするとプレート状のZ相が 現れ、2:17R、2:7R、5:19H 相が見られた。 さらにステップ冷却で873 Kでは1:5H相 が 2:17R、2:7R、5:19H 相と一緒に現れ、 773 Kまでのステップ冷却で相変化は完全 となった。673 Kまでのステップ冷却まで 相の状態は安定であった。

長崎大学の中野らは、Si 基板上に Nd-Fe-B 厚膜を PLD 法で作製した。Nd の線膨張率は Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B と Si との中間的な値である。したがって Nd リッチな Nd-Fe-B をバッファー相として 10 から 60  $\mu$ m の膜の形成に成功した。この結果、Nd をバッファー相にした場合に比べて高い機械強度とバッファー相なしの膜に比べて約 15 kJ/m³ 高い (BH) $_{max}$  が得られた。