

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_{1-x}Co_x)_{10.5}M_{1.5}(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 ≤ 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_{9.45}Co_{1.05}Mo_{1.5}N_xでH_{CJ}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MMCo₅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 μm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 μm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/cm³(85%)、673 Kでは7.20 g/cm³(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_{CJ}は9.5 kOeでありSm-Fe-N粉末の値を保つことができた。

千葉工大の斉藤らは、SPSを用いてNd₇₀Cu₃₀(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_{1-x}MM_x)_{13.5}Fe_{79.5}B₇(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_{CJ}、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_{CJ}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%/°Cから-0.22%/°Cに劣化した。保磁力の温度係数はMM置換で-0.42%/°Cから-0.33%/°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、Mn₅₄Al₄₆組成の合金をストリップキャスト(SC)することで大量のτ相のMnAl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。Mn₅₂Al₄₈やMn₅₆Al₄₄組成ではβ

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Fe₂O₃とSrCO₃を粉砕した後、1200 °Cで2時間焼成してSrFe₁₂O₁₉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、MM₁₄Fe_{79.9}B_{6.1}焼結磁石を作製した。Ce⁴⁺がNd³⁺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 °Cに低下した。焼結温度を1010 °Cから1030 °Cとした結果、密度は6.85 g/cm³から7.52 g/cm³に増大した。1,010 °Cで2時間焼結し、900 °Cで2時間熱処理した結果、H_{CJ}が1,080 Oe、(BH)_{max}が7.6 MGOeとなった。1,050 °C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 °C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_{CJ}が14.4 kOe、(BH)_{max}が10 MGOeとなった。温間圧縮でフルデンスにした結果、H_{CJ}は8.5 kOe、(BH)_{max}は5.3 MGOeとなった。

AISTの岡田らは、サブミクロンサイズのSm₂Fe₁₇N₃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α-Feの粒成長にあると考え、Ca(NO₃)₂と一緒に立方晶ヘマタイトを水素還元することで約100 nmのα-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 μm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

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 NdH₂ と α-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 Nd₂Fe₁₄B 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)_z 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)_{7.5} 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 °C で (BH)_{max} が 34.0 MGOe、H_{CB} が 11.3 kOe、150 °C で H_{CB} 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)_{15-x}Ce_xFe₇₇B₈ (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)₂Fe₁₄B 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 時間粉碎で 60 nm、7 時間粉碎で 33 nm の結晶粒径となった。3 時間粉碎した場合ナノフレークは 100 nm 厚さ、2 μm 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_{CB}=7 kOe、(BH)_{max}=24.7 MGOe となった。

釜慶大学校 (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_{13.6}Fe_{73.6}Co_{6.6}Ga_{0.6}B_{5.6} 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 μΩcm となり塩添加なしの場合の 190 μΩcm 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、(Fe₇₈Nb₈B₁₄)_{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_{CB} は 760.1 kA/m、B_r は 1.469 T、(BH)_{max} は 427.1 kJ/m³ 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ーバー気味である。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_{0.65}Fe_{0.26}Cu_{0.07}Zr_{0.02})_{7.8} 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_r は約 11.5 kG で一定であったが、H_{CB} は 7.9 から 31.5 kOe と増大した。最終的な (BH)_{max} 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 Nd₂Fe₁₄B 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 をバッファ相として 10 から 60 μm の膜の形成に成功した。この結果、Nd をバッファ相にした場合に比べて高い機械強度とバッファ相なしの膜に比べて約 15 kJ/m³ 高い (BH)_{max} が得られた。