

## 内外 BM 技術動向

専務理事  
大森 賢次

2018年8月26日から30日にかけて北京大学に於いて The 25<sup>th</sup> International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications (REPM2018) が開催された。

資料を入手したので、ボンド磁石に関わるとされる報告をアブストラクトを参考にして紹介する。

### 希土類磁石市場

**Beijing Zhong Ke San Huan High-tech(中国)のHuは**、中国の磁石産業について報告した。2001年からNd-Fe-B磁石の産業化が始まり急激に発展した。2007年から2017年の10年間で焼結NdFeB磁石生産の年平均伸び率は、世界では8.3%であるのに対して中国は9.2%であり、NdFeBボンド磁石生産の平均伸び率は、世界では6.0%であるのに対して中国は8.2%である。中国国内の磁石メーカーは約200社あり、年生産能力は300,000トンを超える。Zhong Ke San Huanはそのリーダの一つである。2017年の中国におけるNdFeB焼結磁石の生産は世界の85%以上のシェアを有する。中国国内における生産会社は浙江省 Zhejiang, 北京-天津 Beijing-Tianjin, 山西省 Shanxi, 包頭市 Baotou, 贛州市 Ganzhou, 山東省 Shandong の6地域にあり、浙江省 Zhejiang での生産は中国国内の約40%を占め、他の5地域でそれぞれ約10%の生産をしている。

### 還元拡散法

**Peking University (中国)のXuらは**、還元拡散法で作製したNdFeB粉末の保磁力は微細構造の欠陥と特異な相の制御のため低いとされてきたため、改良した還元拡散法でNd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub>組成のNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B基のナノ粉を作製した。作りたての試料は高純度であり保磁力は3.5 kOeであった。中程度の保磁力は、脱イオン水または酸の代

わりに洗剤としてメタノールに溶解したNH<sub>4</sub>Clの溶液を用いた洗浄プロセス中の相の純度、Ndリッチ相の存在およびより少ないNd損失によるものである。SmCo<sub>5</sub>, Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>, SmCo<sub>5</sub>/Feなどの磁石材料にもこの還元拡散法を適用して還元拡散過程の反応機構と磁性ナノ粒子の微細構造と磁気特性の関係を追求している。

**産総研(AIST)の岡田らは**、高保磁力を有するSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>微粉を軟磁性Smリッチ相の形成を防止して試作した。既に約23 kOeの高保磁力を有するサブミクロンサイズのSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>を報告している。ただ、不純物を取り除く前は28 kOeの高い保磁力を有しているため、新しい処理方法を開発することでより高い保磁力を得ることが期待される。従来は水でカルシウム複合物を取り除きその後Smリッチ相を弱い酸で取り除く方法が採られてきたが、今回は酸洗に新しい方法を試みた。酸処理なしの粉末表面を見るとSmFe<sub>5</sub>軟磁性相を含む数100 nmのSmリッチ相があることがわかった。このSmFe<sub>5</sub>の生成を防止するため水洗前に徐酸化をすることにした。その結果27.3 kOeの保磁力を得た。

**東北大学の松浦らは**、Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>化合物は異方性磁界、キュリー温度、飽和磁化が高いため、熱的安定性の高い磁石として期待されている。Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>ベースの約3 μm未満の小さい粒径を有するSm-Fe-N粉末は、室温で高い保磁力を示すことができるが、150~200℃を超えて加熱すると保磁力が低下するという問題がある。Sm-Fe-N粉末の熱安定性を強化するために、Mn添加が有効であることは知られている。Mnを添加したSm<sub>2</sub>(Fe,Mn)<sub>17</sub>N<sub>x</sub>粉末(x>3)は、窒素含有量の増加と共に高い熱安定性を示すが、飽和磁化は窒素含有量の増加と共に減少することが報告されている。高い飽和磁化と高い熱安定性を同時に達成するためには、Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>をコアとし、Sm<sub>2</sub>(Fe,Mn)<sub>17</sub>N<sub>x</sub>をシェルとする構造が有望である。還元拡散法でMn拡散Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>コア-シェル粒子を試作した。Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>粗粉末、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>およびSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を粉砕し、ボールミルで混合した。Ca粒子混合後、混合粉末をCaの融解温度以上に加熱した。その後、N<sub>2</sub>ガス中、400℃で窒化処理した後、窒化粉末を洗浄して残

留CaおよびCaOを除去した。SEM画像は、Sm-Fe-N粉末の粒径が約3~5 μmであり、MnがSm-Fe-N粉末の表面に富んでいることを示している。XRD分析は、Mn拡散Sm-Fe-N粉末の結晶構造がTh<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>構造であることを示した。したがって、Mn拡散Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>コアシェル粒子が得られたと考えられる。コア-シェル粉末の飽和磁化は、以前の研究で報告されたSm-Fe-Mn-N粉末のそれよりも高かった。

**東北大学の松浦らは**、還元拡散法を用いてCrを表面に拡散させたSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>のコアシェル粉末を試作した。Cr添加は分解温度を100℃以上高める効果があることを既に見いだしている。ただし、Crを直接Feと置換すると飽和磁化の減少が生じることが問題である。今回はSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>をコアとして、Sm<sub>2</sub>(Fe,Cr)<sub>17</sub>N<sub>x</sub>をシェルにしたコアシェル粉末を改良した還元拡散法で試作した。Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>粉末と酸化クロム粉を混合して800℃でCaを用いて還元した。400-500℃で窒化処理後にCa還元物を洗い流した。XRDとSEM-EDXでの評価によればCrは粉末表面付近に多く存在しており、かつTh<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>の構造を有していることがわかった。磁気特性はSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>とSm<sub>2</sub>(Fe,Cr)<sub>17</sub>N<sub>x</sub>の中間の値を示した。

### 共沈還元法

**京都大学のKIMらは**、正方晶ThMn<sub>12</sub>構造のSm(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>12-y</sub>Ti<sub>y</sub>粒子を試作した。メカニカルアロージング法で試作した例では(Sm(Fe<sub>0.91</sub>Co<sub>0.09</sub>)<sub>11</sub>Ti: H<sub>c</sub>=0.56 T, T<sub>c</sub>=710 K; Sm(Fe<sub>0.82</sub>Co<sub>0.18</sub>)<sub>11</sub>Ti: H<sub>c</sub>=0.6 T, T<sub>c</sub>=789 K) また、液体急冷法で作製した場合の例では(Sm(Fe<sub>0.91</sub>Co<sub>0.09</sub>)<sub>11</sub>Ti: M<sub>s</sub>=130.6 emu/g, T<sub>c</sub>=661 K; Sm(Fe<sub>0.82</sub>Co<sub>0.18</sub>)<sub>11</sub>Ti: M<sub>s</sub>=132 emu/g, T<sub>c</sub>=729 K)がある。Sm(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>12-y</sub>Ti<sub>y</sub>(0<x<0.3, 0<y<1)単相を化学的方法で試作した。化学反応でSm, Fe, Coの酢酸塩を作り、TiO<sub>2</sub>粒子を添加して仮焼した。その後水素とCa還元剤で金属にして、窒素をパージしたm Q水でCaOを取り除いた。粒子の大きさは1.52±0.41 μmであった。XRDで調べた結果Sm(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>11</sub>TiとわずかなFe<sub>2</sub>Tiの混合体であることがわかった。50 Tの磁界印加で測定した磁気特性はH<sub>c</sub>=0.36 TとM<sub>s</sub>> 106.5 emu/gとなった。

## メカニカルミリング法

**Federal University of Santa Catarina (Brazil) の Fim らは**、メカニカルミリングで  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  粉末を微細化した。その際、窒化前か後で粉砕という2つの方法を検討した。1つ目は450℃で100時間窒化処理した後50  $\mu\text{m}$ の粗い粉末を最高20時間粉砕して種々の粒子サイズを得た。2つ目は窒化なしで  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  を同じ条件で粉砕し、その後450℃で粉末の粒度に応じた窒化時間で処理した。ポリマーボンド磁石を製造するための高品質の粉末を得るためのより効果的な方法を示すために、採用した粉砕パラメータおよび粉砕経路の効果は、測定した粉末特性と相関していることがわかった。

## 液体急冷法

**National Chung Cheng University(台湾)の Chang らは**、優れた硬磁性特性を有する希土類コバルト合金は、何十年もの間多くの注目を集めてきた。ただ、 $\text{SmCo}_5$  に比べて  $\text{YCo}_5$  や  $\text{PrCo}_5$  合金は比較的小さな結晶磁気異方性磁界 ( $H_A$ ) のために保磁力が低いことに問題があったが、 $\text{YCo}_5$  と  $\text{PrCo}_5$  合金は  $\text{SmCo}_5$  に比べて高い飽和磁化を有するので大きな理論エネルギー積が得られる。薄帯状の  $\text{YCo}_5$  および  $\text{PrCo}_5$  系の磁気および微細構造の特性評価に関する報告はあるものの限定的である。本研究では、 $\text{YCo}_5$  薄帯と  $\text{PrCo}_5$  薄帯の両方を液体急冷法で作製した磁気特性が、Fe と C を添加することによって著しく増強されることが実証された。 $\text{YCo}_{5-x}\text{Fe}_x\text{C}_y$  薄帯については、 $\text{YCo}_5$  薄帯の磁気特性 ( $H_{CJ}=1.8$  kOe および  $(BH)_{\text{max}}=2.1$  MGOe) が、Fe 添加により、 $H_{CJ}=2.0 \sim 2.8$  kOe および  $(BH)_{\text{max}}=2.7 \sim 3.4$  MGOe にわずかに改善される。また、C 添加により、 $H_{CJ}=7.0 \sim 14.1$  kOe および  $(BH)_{\text{max}}=5.3 \sim 6.4$  MGOe に増加した。最も興味深い値は、Fe および C を共添加した  $\text{YCo}_{4.6}\text{Fe}_{0.3}\text{C}_{0.3}$  薄帯について達成された  $H_{CJ}=15.0$  kOe、 $(BH)_{\text{max}}=9.1$  MGOe であり、これまでに報告された Y-Co 合金薄帯において最高値である。一方、 $\text{PrCo}_{5-x}\text{Fe}_x\text{C}_y$  薄帯については、 $\text{PrCo}_5$  薄帯で得られた  $B_r=6.4$  kG、 $H_{CJ}=3.3$  kOe、および  $(BH)_{\text{max}}=5.0$  MGOe の磁気特性は、C を添加することにより、 $B_r=6.1 \sim 6.9$  kG、

$H_{CJ}=7.3 \sim 13.5$  kOe、 $(BH)_{\text{max}}=7.3 \sim 8.9$  MGOe 改善されたが、Fe を添加した場合に  $B_r=5.1$  kG、 $H_{CJ}=4.5$  kOe、 $(BH)_{\text{max}}=4.2$  MGOe とわずかに減少した。興味深い値は、C および Fe を共添加した  $\text{PrCo}_{4.7}\text{Fe}_{0.1}\text{C}_{0.2}$  薄帯で得られた  $B_r=7.7$  kG、 $H_{CJ}=11.2$  kOe、 $(BH)_{\text{max}}=11.7$  MGOe である。 $\text{PrCo}_5$  の薄帯は  $\text{YCo}_5$  よりも高い磁化を有するが、異方性磁界が  $\text{YCo}_5$  に比べて小さいため、高い  $(BH)_{\text{max}}$  とはなるが保磁力は低い結果になった。

**大同特殊鋼の入山らは**、液体急冷法で作製した  $\text{SmFeN}$  粉末に対する添加元素の効果を調査した。等方性  $\text{SmFeN}$  ボンド磁石は優れた磁気特性と耐食性を示す。ただし、高温での不可逆減磁は  $\text{NdFeB}$  ボンド磁石 (MQ1) に比べて主に保磁力が十分でないため大きい。少量の添加元素で色々な希土類磁石で保磁力改善の報告がある。 $\text{SmFeCoM}$  (M: Zr, Hf, Si, Ti, Nb, Ga, Al) をホイール速度を 40 m/s として液体急冷法で作製した。薄帯を約 1000 K で熱処理した後約 700 K で窒化した。添加元素のうち Si と Ti で保磁力改善が見られた。M を Zr や Hf にした場合の粒径と保磁力の関係を見ると、微細構造の改良がその原因と思われる。

**IMP UB RAS (Russia) の Popov らは**、 $\text{ThMn}_{12}$  構造を有する  $\text{SmFeCoTi}$  合金が飽和磁化 ( $J_s=1.63$  T)、キュリー温度 ( $T_C=880$  K)、異方性磁界 ( $H_A=5.9$  MA/m) という優れた特性の報告を参考にしてナノ結晶でヒステリシス特性の向上が得られると考えた、液体急冷法で試作した。 $\text{Sm}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{Fe}_{0.92}\text{Ti}_{0.08})_{10}$  で  $x=0-0.3$  としてアルゴン雰囲気中で誘導加熱炉で溶解し 20 - 42 m/s で回転するホイール上に吹き付けて作製した。30 m/s で急冷した薄帯では  $0 < x < 0.1$  では非晶質 ( $T_C=64^\circ\text{C}$ ) と不規則  $\text{TbCu}_7$  ( $T_C=203^\circ\text{C}$ )、 $x > 0.2$  では完全な非晶質になった。850℃で10分間熱処理をした結果、薄帯は主に  $\text{ThMn}_{12}$  構造をとり、保磁力は  $x=0.1$  で 38.4 kA/m、 $x=0.3$  で 10.4 kA/m となった。

**Ural Federal University (Russia) の Kudrevatykh らは**、 $(\text{Sm,Zr})\text{Fe}_{11}\text{Ti}$  化合物の構造と磁気的性質を調べた。その後のアニーリング処理を伴う液体急冷法によ

てサンプルを得た。非晶質状態は、30 m/s 以上のホイール速度で得られた。焼鈍により合金中に異なる結晶構造が形成された。 $\text{ThMn}_{12}$  型構造相と  $\alpha$ -Fe は 800℃以下の焼鈍温度 ( $T_a$ ) で形成された。焼鈍温度が高くなると、相組成はより複雑になった。 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 、 $\text{TbCu}_7$  および  $\text{SmFe}_2$  の相が形成され始めた。これらの相は元素分析を用いた XRD および TEM 法により検出された。これらのデータは、Zr は均一に分布していることがわかった。異なる温度で焼鈍した合金の AC 磁化率と T 依存性 ( $X(T)$ ) によれば、焼鈍温度を高めると硬磁性の  $\text{ThMn}_{12}$  相粒子が様に成長し、いくつかの元素が  $(\text{Sm,Zr})\text{Fe}_{11}\text{Ti}$  組成の周りに再分布することが明らかになった。これはキュリー温度の上昇につながる。磁気特性 (飽和磁化および残留磁化、保磁力、 $(BH)_{\text{max}}$ ) は、7 T までの磁界印加で  $4.2 \text{ K} - T_C$  の温度範囲で焼鈍した合金で求めた。

## アーク溶解法

**Parque Científico UPV/EHU (Spain) の Schonhobel らは**、 $\text{SmFe}_{12-x}\text{V}_x$  ( $0.5 < x < 2.0$ ) 合金の構造と磁気特性について調べた。合金はアーク溶解後 1000 - 1100℃で2 - 4日溶体化処理をして 1 : 12 相を得た。 $x = 0.5$  を除いた全ての試料で  $\text{ThMn}_{12}$  型の構造が確認できた。 $x = 0.5$  では 2 : 17 相が主となった。 $x=1$  と  $x = 1.5$  ではほぼ純粋な 1 : 12 相が得られた。 $x = 1$  の V 含有量で 1 : 12 相の安定性の広がりには飽和磁化とキュリー温度を高めた。格子定数は  $x=1$  の場合  $a=8.5422$  Å と  $c=4.7823$  Å であり、 $x=2$  では  $a=8.5368$  Å と  $c=4.7722$  Å と V 含有量が減るに従い格子定数は大きくなった。配向した粉末は強い [002] ラインを XRD で見出すため一軸異方性を有することがわかる。また、Sm を Nd や Zr で一部置換してみた結果、結晶磁気異方性は弱められることがわかった。 $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{11}\text{V}$  合金で  $x=0$  の異方性磁界が 12 T であったのに対して  $x=0.4$  では 8 T に低下した。 $\text{SmFe}_{11}\text{V}$  の飽和磁化は 120  $\text{Am}^2/\text{kg}$ 、キュリー温度は 361℃であるが Sm を Nd や Zr で置換するといずれの特性もわずかに変化した。

## HDDR 法

**物質材料研究機構 (NIMS) の Dirba らは**、 $\text{SmFe}_{12}$  基の磁石粉で HDDR 法を検討した。

Sm(Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>)<sub>11</sub>Ti 合金をインダクションで溶融・鋳造した後、水素による崩壊、粉砕による微粉化して単結晶とした。HDDR 処理を施すことで極微細結晶粒を有する粉末を試作した。透過電顕像と制限視野回折パターンによれば数 100 nm の結晶粒径が得られたことがわかる。ただし、Sm は蒸気圧が高いため再結晶で 1-12 相を実現するための工程条件はかなり狭い。

## シミュレーション

**東北大学の土浦らは**、Sm(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>12</sub> 系について第一原理計算を行った。Sm イオンの 4f 電子雲は扁長の形をしているため窒素処理なしで大きな軸異方性を示すが、SmFe<sub>12</sub> 自体は熱力学的に不安定であり、キュリー温度も磁石用途としては十分高いとはいえない。ただ、Fe を Co 出置換すると薄膜の実験で磁気特性が高くなるという報告がある。従って、Co や Ti を Fe で置換することで磁石としての期待が持てることになる。ここでは第一原理計算で Sm(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>12</sub> の磁気異方性の温度変化を調べた。Co 置換の場合 x = 0-0.2 では K1 と K2 の実験値を良く説明できる結果が得られた。また、困難軸方向の磁化曲線が一次磁化遷移過程をとることがわかった。

**東北大学の Chen らは**、第一原理計算で RFe<sub>12</sub> 基の安定性について調べた。CEM (Cluster Expansion Method) と結びつけて電子構造と格子振動を計算に入れて RFe<sub>12-x</sub>M<sub>x</sub> (R=Nd, Sm, M=Ti, Co, Zr, Mo, V) 系で熱力学的な安定条件を探った。置換元素の効果は熱力学的な不安定性および力学的不安定性に及ぼす置換元素の効果を化学的効果、サイズ効果、結合状態、原子相互作用などを検討した。また、置換元素の安定な濃度領域についても評価した。

## ボンド磁石製造法

**Beijing University of Technology (中国) の Wang らは**、包括的な特性 (磁気特性、機械特性、高耐熱・耐食性) を得るためケイ酸ナトリウムとエポキシ樹脂の複合材をバインダーとして Nd-Fe-B ボンド磁石を試作した。200℃ではエポキシ樹脂の場合、形状保持ができなかったが複合材では保持が可能となった。また、EP の靱性とケイ酸ナトリウムの強度が相まって圧縮応力に対する良好な効果も得られた。これは

Si-O と C-O のネットワークが形成された効果と思われる。さらに、熱腐食に対する効果も重量変化から良好な結果が得られている。これも Si-O と C-O のネットワーク化が密度の度合いを高くし、酸素透過のバリアを高めているためと思われる。

**産総研 (AIST) の Cha らは**、Sm 基の共晶バインダーで Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> のメタルボンド磁石を試作した。Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> 粉末は焼結時に SmN と α-Fe に分解してしまうため焼結ができない。また、焼結温度以下でも粉末表面でレドックス反応が起こるため保磁力が大きく低下してしまうという問題がある。低温での固相焼結も高密度化は困難である。低融点金属でただ一つ成功しているのは Zn をバインダーとした場合である。しかしながら Zn の場合は飽和磁化の低下が大きい。今回は Sm ベースの共晶合金として Sm<sub>63</sub>Fe<sub>5</sub>Cu<sub>22</sub>Al<sub>10</sub> (at.%) をバインダーとして選んだ。融点は 495℃であり Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> の熱分解温度に比べて 100℃低い。磁石粉末と一緒に金型に入れて 300℃から 600℃の温度範囲で放電焼結を行った。その結果、高保磁力を有する焼結磁石が得られた。XRD の結果によれば Sm<sub>63</sub>Fe<sub>5</sub>Cu<sub>22</sub>Al<sub>10</sub> バインダーは α-Fe の析出を抑える効果があることがわかった。

**東北大学の杉本らは**、Zn をバインダーとした Sm-Fe-N ボンド磁石の試作を行った。以前 HPMR (hydrogen plasma-metal reaction) 法で低酸素量の Zn の微粉を作製して保磁力を向上させる結果を得た。Zn 微粉は一次粒が 0.23 μm、2 次粒が 0.93 μm であり、含有酸素量は 0.068 wt% であった。15 wt% Zn 時に保磁力は 2.66 MA/m であり、酸素量に強く依存した。また、200℃でも保磁力は 1.10 MA/m と高い値を保持し、保磁力の温度係数も -0.32 %/℃となった。今回は APD (arc plasma deposition) 法で Sm-Fe-N 粉末表面に、より分散性が高く微細な Zn ナノ粒子を付着させることで酸素含有量も減らすことができた。付着している Zn 量も減らすことができた。付着している Zn 量も減らすことができた。付着している Zn 量も減らすことができた。粉末の酸素量は 0.226 wt% であり商用の Sm-Fe-N 粉末の酸素量に比べて約 1/3 であった。

**University of Delaware(USA) の Hadjipanayis らは**、正方晶 ThMn<sub>12</sub> 型の

Fe リッチな合金が 200℃の高温で使える希土類元素を低減した磁石になるものと期待している。これまでに SmFe<sub>9.6</sub>Co<sub>2.4</sub> 薄膜で 79 MGOe の報告がある。バルク材では SmFe<sub>12-x</sub>V<sub>x</sub> 合金で x = 1 から x を減らすことでキュリー温度と飽和磁化を高める検討がされてきた。さらに最近では Nd<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> 合金を窒素化することで進展が見られた。最近の研究では、SmFe<sub>11</sub>Ti ベースの合金を使って液相焼結が試みられており、Ce<sub>1-z</sub>Sm<sub>z</sub>Fe<sub>11</sub>Ti や SmFe<sub>12-x</sub>V<sub>x</sub> 系でバルクの磁石化も検討している。

## AM 法

ボンド磁石の利点の 1 つは、射出成形または圧縮成形によってカスタマイズされた形状にできることである。これらの技術をさらに高めるための方法として積層造形 (AM) が開発中である。その利点の 1 つは、金型を必要とせずにニアネットシェイブ磁石が実現できることである。

**Federal University of Santa Catarina (Brazil) の Comelli らは**、レーザを利用した 3D 法でカスタム対応の形状の Nd-Fe-B ボンド磁石を試作した。AM 法は複雑形状や量の少ない製品を生産する際に優れている。BAAM (Big Area Additive Manufacturing)、バインダージェットイング、SLSR (selective laser sintering) 各法がボンド磁石製法用 AM 法として研究されてきた。中でも SLSR 法は色々な粉末に対して合わせ易い方法である。レーザを使用して粉末の層に当てて焼結させる方法であり、カスタム化された部品を、費用を高めず、金型なしで、必要な装置を減らして製造可能である。ボンド磁石製造のためには、形状の精度とひずみをなくするため幾つかの原料でその動きを理解しておく必要がある。幾何公差への影響要素を理解するためプロセスパラメータを変えて、CAD モデルと比較しながら Nd-Fe-B と PA-12 を使ったボンド磁石試作した結果、受け入れ可能な幾何公差で製造可能であることがわかった。

**Federal University of Santa Catarina (Brazil) の Baldissera らは**、3D プリントを使って Nd-Fe-B 系ボンド磁石を試作した。高密度を得ることが重要であるが、これまで報告されている例として

は、BAAM 法で  $4.8 \text{ g/cm}^3$ 、バインダージェッティング法で  $3.5 \text{ g/cm}^3$ 、SLSR 法で  $3.6 \text{ g/cm}^3$  などがある。SLSR 法は層毎にレーザーで処理するためタップ密度が高密度化のための主要な要素である。さらに形状が密度に影響する。 $35\text{-}55 \mu\text{m}$  の粉末 (PA12 と MQPS-9-8 の複合体) のタップ密度は  $2.8 \text{ g/cm}^3$  であった。この粉末で得た磁石の磁束密度は  $0.30 \text{ T}$  から  $0.35 \text{ T}$  であり、密度は  $3.1 \text{ g/cm}^3$  から  $3.7 \text{ g/cm}^3$  であった。磁気特性を高めるため液体急冷法で粒子の形状を検討することで以前に比べて異なる結果を得た。

**Federal University of Santa Catarina (Brazil) の Engeroff らは**、SLS (Selective laser sintering) 法で等方性の Sm-Fe-N 粉末 (NITROQUENCH-P) を PA12 をバインダーとして試作した。その際レーザーの強度と層の厚さをパラメータとして評価した。最高の特性として、 $B_r=0.39 \text{ T}$ 、 $H_c=642 \text{ kA/m}$ 、 $(BH)_{\max}=18 \text{ kJ/m}^3$  が得られた。この試料の空孔を潰すため静水圧プレスをしたところ  $B_r=0.64 \text{ T}$ 、 $H_c=678 \text{ kA/m}$ 、 $(BH)_{\max}=48 \text{ kJ/m}^3$  となった。微細構造解析の結果 Sm-Fe-N ベースの相に劣化はないことがわかった。SLS の他のプロセスパラメータを検討して密度を高めるための条件を見つける必要がある。

**IMDEA Nanoscience (Spain) の Palmero らは**、RE フリー磁石粉としてガスアトマイズ法で試作した強磁性  $\tau$ -MnAlC 粒子とフェライト粉末を高分子樹脂中に溶液鑄造し、押し出し成形法で  $10 \text{ m}$  長さのフィラメントに成形して 3D プリント用のフィラメントを試作した。この方法では 85% 以上の磁粉含有が制御可能である。磁気特性はこの工程で劣化していないことを確認した。

### 表面処理

**University of Science and Technology Beijing (中国) の Zhenya らは**、Zn と  $\text{Nd}_{85}\text{Al}_{15}$  拡散剤として NdFeB ボンド磁石の保磁力に及ぼす浸透効果について調べた。 $\text{Nd}_{85}\text{Al}_{15}$  の場合は保磁力向上に効果的であり、10 % 添加で  $1040^\circ\text{C}$  熱処理を行った結果、 $1100.9 \text{ kA/m}$  の保磁力が得られ、添加なしの場合の  $724.2 \text{ kA/m}$  に比べて 52 % 増加した。一方、Zn の場合

は 1 % 添加して  $380^\circ\text{C}$  での熱処理で保磁力は  $740 \text{ kA/m}$  と 2.2 % 増加したが、顕著な効果は得られなかった。濡れ性試験として濡れ角を調べたところ、 $\text{Nd}_{85}\text{Al}_{15}$  は  $5^\circ$  であったのに対して、Zn は  $165^\circ$  と大きいことがわかった。濡れ性が問題である。

### 複合磁石

**Univ. Grenoble Alpes, Institut Neel (France) の Gomez らは**、組成傾斜の Sm-Fe-Ti/Sm-Co 多層膜の保磁力について検討した。この磁石についてはこれまで報告はあるが、この材料の有するポテンシャルを引き出すためには組成および製造条件についてさらに組織的に検討する必要がある。単層の  $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$  で  $0.5 \text{ T}$  の保磁力を得ることに成功した。ここでは組成傾斜した Sm-Fe-Ti/SmCo 多層膜を  $700^\circ\text{C}$  で高速で作製した。厚さがそれぞれ約  $400/40\text{nm}$ 、 $400/100\text{nm}$ 、 $200/20\text{nm}$  の 3 種類を試作した。相内での拡散が生じて単層に比べてキュリー温度や保磁力が大きい結果となった。室温の保磁力は  $200/20\text{nm}$ 、 $400/40\text{nm}$ 、 $400/100\text{nm}$  でそれぞれ  $0.32 \text{ T}$ 、 $0.40 \text{ T}$ 、 $0.62 \text{ T}$  となった。1 : 12 の XRD 回折線は全ての試料で観察できた。また、 $400/100 \text{ nm}$  では  $\text{SmCo}_5$  相が見られた。全て面に垂直な組織を有しており幅は  $100 \text{ nm}$  で高さは Sm-Fe-Ti の膜厚に一致した。

**Chongqing University of Science and Technology (中国) の Yin らは**、NdFeB の割合を変化させて SmCo と NdFeB の複合ボンド磁石を試作した。異方性複合磁性粉末の磁気特性は、NdFeB 含有量の増加と共に徐々に増加する。SmCo/NdFeB 複合ボンド磁石では、磁場電流とプレス圧が磁石の配向度に大きく影響し、減磁曲線は単相減磁特性を示した。微細構造の観察および磁気特性の分析は、粒子分布が磁石の性能において重要な役割を果たすことを示した。

### リサイクル

**Beijing University of Technology (中国) の Zhang らは**、廃棄された HDDR Nd-Fe-B ボンド磁石の再利用について検討した。溶液膨潤法として、アセトン、N,Nジメチルホルムアミドを 1 : 1.1 の割合で混合してエポキシ樹脂を  $110^\circ\text{C}$  で膨潤させ

た。酸化物はアセトンと酢酸混合溶媒中で温浴攪拌して取り除いた。HDDR 粉の磁気特性は廃棄された品に比べて  $M_r$ 、 $M_s$ 、 $H_c$ 、 $(BH)_{\max}$  がそれぞれ 12.00 %、12.88 %、2.18 %、24.83 % と著しく改良された。