内外 BM 技術動向

専務理事
大森 賢次

2019Joint MMM-Intermag Conference が 2019 年 1 月 14 日から 18 日に掛けて Washington,DC で開催された。その一部が AIP Advances vol.9 (5) May 2019 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

武漢大学 (中国) の LI らは、Pr-Fe-B 磁石で Pr の La 置換効果を調べた。組成を $(La_xPr_{1-x})_3Fe_{14}B$(x=0,0.3,0.6) として Ar 雰囲気下でアーク溶解後、ロール速度を 20 m/s の液体急冷法で薄帯にした結果、2-14-1 の主相、La_2O_3 相と微量のα-Fe 相が検出された。非晶質相は無かった。平均粒径は nm レベルであり、La リッチ相は粒界に不均一に分布していた。La の量が増えると La リッチ相が凝集するため保磁力は減少するが飽和磁化の変化は少ない。異方性磁界が $Pr_2Fe_{14}B$ の 75 kOe に比べて $La_2Fe_{14}B$ の 20 kOe は小さいので保磁力の減少は避けがたい。x=0.3 で Hc=15.8 kOe、x=0.6 で Hc=8.9 kOe となった。

トヨタ自動車の山下らは、液体急冷法で作製した Nd-Fe-B 粉を固めた後、鍛造でムラの無い磁気特性を有する磁石を試作した。磁気特性は鍛造時に生じる歪みと強い関係がある。一般にこのような歪みは金型と磁石の間に発生する摩擦でムラが生じ、従って、磁気特性にムラが生じる。FEM を用いて最適な金型材質と潤滑剤を選ぶことによりムラの無い歪みとする方法を見出し、ムラの無い磁石を得ることができた。表面が滑らかな SiAlON セラミック製金型とグラファイト潤滑剤を用いた。金型を普通に作ると角が壊れてしまうため板を組み合わせて利用した。

東芝の萩原らは、急冷によって調製した $(Sm_{0.8}R_{0.2})(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11.4}Ti_{0.6}$(R=Y,Zr) の構造および磁気的性質を Y および Zr 置換による合金間の差異に焦点を合わせて調べた。$ThMn_{12}$ 構造を有するほぼ単一の相が、R=Y および Zr の両方で得られた。磁化曲線で得た $(Sm_{0.8}Y_{0.2})(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11.4}Ti_{0.6}$ の μ_0M_s は 1.52 T であったが、$(Sm_{0.8}Zr_{0.2})(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11.4}Ti_{0.6}$ のそれは 1.46 T であった。試料間の磁気特性の違いを明らかにするために、メスバウアー分光法で内部磁場を測定したところ、3 種の全ての Fe サイトで Y 置換合金の磁気モーメントが Zr 置換合金の磁気モーメントよりも大きいことがわかり、この結果は、磁化測定によって得られた μ_0M_s の差と一致した。

愛知製鋼の堀川らは、Nd-Fe-B-Ga-Nb 合金の水素不均化 (HD) 処理を水素圧 (PHD) を変えて 820℃で 10 時間行うことで、d-HDDR 処理時の PHD 条件による構造の違いと磁気異方性の関係を明確にした。PHD が 30 kPa の時、異方性は再結合後に最も高くなったが、HD 処理後に Fe と NdH_2 を含む粗いラメラと球状の構造が観察された。粗いラメラ構造では、隣接する Fe および NdH_2 粒子の結晶方位が同じで、そのような領域の直径は約 1100 nm であり、それらの総面積分率は Fe および NdH_2 相の約 70% であった。一方、異方性が小さい 100 kPa の場合、ラメラは主に球状粒子からなり、隣接する Fe および NdH_2 粒子が同じ結晶方位を示す領域の総面積分率は 25% で少なかった。この結果は、結晶学的に整列した Fe および NdH_2 粒子を含む粗いラメラ相の存在が、再結合後の異方性の実現に大きく寄与することを示す。

東北大学の飛世らは、α"-$Fe_{16}N_2$ の保磁力を高めるため、結晶磁気異方性が理論計算では Fe を Co で置換することで高められる可能性が示唆されているのを参考にして、$(Fe_{0.98}Co_{0.02})OOH$、$(Fe_{0.95}Co_{0.05})OOH$ および $(Fe_{0.95}Co_{0.05})_2O_3$ からα-$(Fe_{1-x}Co_x)_{16}O_2$ ナノ粒子を試作した。還元中に焼結が起こり、結晶子径 D は還元温度の上昇と共に増大した。α-(Fe,Co) ナノ粒子を含有するα"-$(Fe_{1-x}Co_x)_{16}N_2$ 相は、4 時間、340℃の還元および x=0.02 については 5 時間、170℃の窒化でのみ得られた。D=50 nm 以下のα-(Fe,Co) またはα-Fe のでは、α"-$(Fe_{1-x}Co_x)_{16}N_2$ またはα"-$Fe_{16}N_2$ が生成できた。Co を含有すると、α" 相を作ることがより困難になる。α"-$(Fe_{1-x}Co_x)_{16}N_2$ の生成は、D および Co 含有量の制限を受ける。長時間窒化はα"-$(Fe_{1-x}Co_x)_{16}N$ の生成収率を増加させる唯一の方法である。窒化を変化させることで、α"-$(Fe_{0.98}Co_{0.02})_{16}N_2$ で Hc=2 kOe が得られた。5 時間から 10 時間さらに長い窒化により、α" -$(Fe_{0.98}Co_{0.02})_{16}N_2$ の Hc が増加すると予想される。

北京工業大学 (中国) の XIE らは、2:17 SmCo 市販磁石 32H と 32L の微細構造と磁気特性の相関を調べた。高保磁力を有する 32H 磁石は、優れた (001) 配向組織を有し、その磁気特性は、$(BH)_{max}$=29.47 MGOe、Br=11.20 kG、および H_{cJ}=29.45 kOe である。低保磁力を有する 32L 磁石の磁気特性は、$(BH)_{max}$ =29.28 MGOe、Br=11.40kG、および H_{cJ}=9.829 kOe である。電子プローブマイクロアナリシスの結果によれば、Cu が少ないリーン粒界領域が 32H 磁石において明白であり、これは減磁曲線の角形に影響を与える。透過型電子顕微鏡の結果によれば、高保磁力磁石と低保磁力磁石のセルサイズとセル境界厚さが、それぞれ 129.32 と 9.83、および 90.94 と 7.87nm であった。しかし、32 H マグネットのセル構造は、32L マグネットのセル構造よりも完全で明確であった。32 H 磁石におけるセル境界相とセル相との間の Cu 濃度の差は 32L 磁石のそれよりも大きく、高い保磁力の原因である。

釜慶大学校 (韓国) の KANG らは、高速回転モータで回転子用磁石の動作温度を下げるため渦電流を抑制するため電気抵抗率の高いセラミックスボンド異方性 Nd-Fe-B 磁石を HDDR 粉と低融点酸化物セラミックスの混合物を固めて試作した。セラミックスを 15 vol% 含む Nd-Fe-B 磁石は、セラミックスを含まない磁石 (約 220 μΩ・cm) と比較して電気抵抗率 (約 730 μΩ・cm) と著しく高い。低融点酸化物セラミックスバインダーを使用して Nd-Fe-B 粒子を低温圧密したため、磁性粒子表面と酸化物間の有害な反応は抑制され、初期の磁性粒子の高い保磁力が保持できた。セラミックスボンド磁石は室温で H_{cJ} =12.7 kOe、M_r=9.4 kG、および $(BH)_{max}$=17.0 MGOe と良好であり、150℃でも H_{cJ}=5.0 kOe、M_r= 8.7 kG、および $(BH)_{max}$=10.2 MGOe と優れた結果が得られた。

イリノイ大 (USA) の ZHAO らは、Co フェライトを化学溶液堆積によるスピンコート法で試作した。$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ と $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を 2- メトキシエタノールに 2:1 の割合で加えて 0.05 M 溶液を得た。2- メトキシエタノールは濡れ性に優れており膜厚を均一にできる。溶液をかき混ぜて室温で 24 時間放置するとオレンジ色になる。1 ヶ月は溶液として安定であった。(100) 面を有するシリコン基板に 3000 rpm の速度で 30 秒コートし、直ちに 200 ℃のプレートで 1 分予備加熱し、その後大気中 600℃で 10 分加熱することで有機物を除去し、スピネル型 $CoFe_2O_4$ を得た。この操作を 8 回繰り返して 500 nm 厚さの表面性の良い厚膜を得た。磁化測定結果によれば $CoFe_2O_4$/Si 間での応力により垂直異方性を有しており、70-80 emu/g の飽和磁化を有し 7.16 kOe の保磁力が得られた。平均結晶粒径は約 35 nm であった。

軟磁性材料

Monash University(オーストラリア) の鈴木らは、Fe ベースのナノ結晶軟磁性合金 (nc) の飽和磁化 (J_s) が非磁性添加剤の原子分率ではなく質量分率によって支配されることを示した。したがって、アモルファス前駆体のナノ結晶化によって調製された合金中の J_s の極限は、急冷による非晶質化が Fe 系システムにおけるガラス形成元素の最も低い質量分率で起こる Fe-B 二元系において予想されることになる。前駆の非晶質相を超急速に熱処理することで、ナノ結晶化がこの二元系で可能であることを実証した。非晶質 Fe-B 合金の従来の焼鈍後の粒径は、交換軟磁性効果には大きすぎるが、103 ～ 104 K/s の加熱速度で焼鈍した後は、交換長に比べてはるかに小さい粒径が得られる。これにより、97.2 重量 % までの Fe 含有量を有する軟磁性ナノ構造体 ($Fe_{87}B_{13}$,$Fe_{85}B_{13}Ni_2$) では、保磁力が 3.8 ～ 6.4 A/m と小さく、高い Js ≧ 1.9 T が得られた。nc-$Fe_{87}B_{13}$ への Co の添加 ($Fe_{69.6}B_{13}Co_{17.4}$) により保磁力が 9.3 A/m へわずかに増加するが、J_s は 2.0 T 以上になった。これらの超急速焼鈍合金 (HiB-Nanoperm という) の軟磁気特性は、ランダム異方性モデルによってよく理解される。単純な二元系におけるナノメートルスケールの微細構造の形成は、磁性材料だけでなく構造材料にも関連するナノ構造系におけるこれまで利用できなかった合金設計戦略を解き放つことを意味する。

東北マグネットインスティテュートの吉田らは、D_{50} が 4.2 μ m の $Fe_{83.3}Si_4B_8P_4Cu_{0.7}$ 組成物の粉末を、「HPWA/YK」と名付けた修正水アトマイズ法で試作した。得られた粉末は、ほとんどアモルファス単相であった。粉末をいくつかの粒度に分類し、急冷状態と一次結晶化後の状態間のエンタルピーの差を DSC で測定した結果、従来の水アトマイズ法や水中紡糸アトマイズ法よりも HPWA/YK 方式の方が、冷却能力が高いことがわかった。HPWA/YK 法は、非常に急速な急冷を必要とする高い飽和磁束密度を有するナノ結晶軟磁性粉末の大量生産に有効であることがわかった。

東北マグネットインスティテュートの冨田らは、高出力デバイス用に高飽和磁束密度 Bs および低保磁力 Hc を有するナノ結晶軟磁性リボンを作製するため $Fe_{83.3}B_{16-x}P_x$ $Cu_{0.7}$(x=4 ～ 10) の組成を有するリボン状試料を調製した。結晶化反応の活性化エネルギーは、Kissinger のプロットで概算した。結晶化反応後の Hc の値を測定した。 その結果、リン量が増加するにつれて結晶化反応の活性化エネルギーは増加し、Hc は減少するが熱処理温度範囲Δ Tx は狭くなることが分かった。また、P を Si で 1 at.% 置換した結果、熱処理後の Hc を安定化させるのに有効であることが分かった。

University of Wollongong(オーストラリア) の RAHMAN らは、パワーエレクトロニクス用のエネルギー変換について検討した。高周波トランス (HFT) は通常、パワーエレクトロニクス変換回路 (PEC) で作られる高周波 (HF) 方形波電圧で励起する。PEC は妥当なデッドバンド (DB) を必要とし、DB を含めると方形波は形状変化する。コアの特性評価のために、DB を変えて異なる非正弦波励起電圧を生成し、最適化励起電圧を同定した。HFT のヒステリシスループに対する DB の効果も実証した。数学的解析によれば、DB を含めることで固定した励起電圧と周波数に対するコア損失が減少する。ただし、DB を大きくすると、HFT の出力電圧と電流で歪みが大きくなるため、コア損失と歪みを同時に最小限に抑えるには、最適化した DB が必須である。さらに、HF 三角波および台形波電圧励起の下でのコアの比損失シナリオを調べた。結果を検証するため最適化したコアを COMSOL Multiphysics ソフトウェアでシミュレートし、アモルファス磁性材料を用いてプロトタイプのコアを試作した。

Centre for Research and Technology-Hellas (CERTH)(Greece) の TSAKALOUDI らは、Fe_2O_3(52.6 mol%), MnO(38.2 mol%), ZnO(9.2 mol%) に CoO を添加物として 0 ～ 6000 ppm まで 1000 ppm 単位で変化させた試料を試作した。MnZn フェライト粉末は固相反応で試作した。電力損失におけるヒステリシス損および渦電流損のメカニズムを分析することで添加物分布の最適化とともに、化学的、形態学的及び微細構造の欠陥を少なくする試みを行った。原料混合物の一次熱処理の導入および粒径分布の最適化により、25 から 160℃の全温度範囲で電力損失が全体的に減少した。開発した 4000 ppm 添加の MnZn フェライト材料は、10 kHz、0.1 mT、25℃で 3200 の初期透磁率、100 kHz、25 から 100℃、200 mT で 300 mW/cm^3 未満の電力損失となり、環境温度やトランスの負荷に関係なく、100 kHz、200 mT、160℃での損失は 380 mW/cm^3 であり、これまでに報告された最低の電力損失である。高温での優れた磁気性能を示し、エネルギー効率の高い製品に適している。

Politecnico di Torino(イタリア) の POSKOVIC らは、商用の鉄粉を、63 μ m 以下 (S)、63 μ m から 125 μ m(M)、125 μ m 以上 (L) に篩って 3 種類の粒度分布とし、それら 9 種類の割合で混合体とし、それぞれにエポキシ樹脂 0.2 wt% を添加して SMC のコア試料を試作した。混合割合を L.M.S の順番として % で示すと、商用鉄粉の割合は 30.50.20 であった。L の粒子は低周波で透磁率が高く鉄損が小さい結果となり、S の粒子は高周波で良好な結果を示した。最も鉄損の優れた結果は、50.30.20 で得られ、商用鉄粉に比べて約 4 % 小さな結果となった。一方、0.70.30 や 30.0.70 は高周波では商用鉄粉に比べて小さな鉄損が得られたが、低周波では悪い結果となった。機械強度に関しては、商用鉄粉が優れており、M 粒子と L 粒子の割合に強く依存している。

Northeastern University(USA) の ZHANG らは、水中紡糸法で作製した $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$ なる組成のマイクロワイヤを、室温大気中で 5 年間時効処理をして、磁気特性、構造特性等について作りたてのものと比較した。どちらも X 線的にはアモルファス状態であるが、時効処理したものは、僅かに結晶化が進み、初期磁化率の低下、および完全結晶化時のエンタルピー減少が見られた。これらの僅かな違い (通常 5 % 未満) は表面歪みによって生じる酸化鉄や酸化シリコンのような僅かな表面酸化に起因する。これらの表面層による残留応力は磁気歪みと結合して放射状磁区を形成し、磁化反転プロセスを阻害する。アモルファス強磁性ワイヤは空気中での老化に対しては本質的に安定であるが、高度な応用の場合はこのワイヤの表面状態を考慮することが重要である。

TDK の天野らは、FeNbBP 系ナノ結晶合金における飽和磁束密度 (B_s) を増加させるため、前駆体中の非晶質形成能 (AFA) を改善を目的として添加元素の影響を 523 K で基板温度制御スパッタリング法を用いて調べた。AFA は、P、Si、V、または Mo の添加によって改善され、Y、Cu、または Ge の添加によって減少した。特に、1 at% の P を添加すると、安定性の高いアモルファス前駆体で最大 85 at% の最大 Fe 含有量が得られるという良好な効果が得られた。P または C の添加は B_s を増加させた。$Fe_{85}Nb_6B_8P_1$ ナノ結晶合金リボンは、急冷したままで安定な非晶質相を示し、ナノ結晶化後に直径 10 から 20 nm の粒子からなる均質なナノ結晶構造を示した。薄帯は B_s = 1.64 T、H_c=10 A/m となった。

National Cheng Kung University (台湾)の JHONG らは、軟磁性複合材料 (SMC) 材料として FeSiCr 合金粉の有益な電磁気的性質と独特な 3D 形成能について検討した。高温選択的レーザ溶融 (SLM) 法を使った 3D 印刷技術でモータ製造のための材料になる可能性が非常に高い。SLM 法後に FeSiCr に対して行われた顕微鏡的および分光学的実験で FeO がこの材料の独特の利点の原因である酸化物層であることを示した。また、FeSiCr とケイ素鋼板間の比較分析により FeSiCr が高周波で低いコア損失と渦電流損失を示すことを証明した。

磁歪応用

金沢大学の上野は、電池を必要としない IoT 用の振動発電機を提案した。0.5 mm の冷間圧延した Fe 板を U の字に曲げて、その一方に $Fe_{81.4}Ga_{18.6}$ の薄板を接着してユニモルフを形成し、ユニモルフの上にコイルを巻き、2 本の脚の間に永久磁石を置いて試作した。Fe-Ga 板との接合部でフレームの一部を磁気的に飽和させることにより、逆磁歪効果によって生じる Fe-Ga 合金の磁束の変化に応じた振動によってコイルに起電力が発生する。この装置は構造が単純で、非常に頑丈であり、そして大量生産に適した組立ての容易さがある。4 × 0.5 × 16 mm の寸法の Fe-Ga 薄板を使用した試作装置に 1.7 g のおもりを取り付け、振動周波数 88.7 Hz、加速度 6.0 m/s^2 で開回路電圧 4 V を得ると、実効電力 2.0 mW が得られた。重量 10.2 g の場合、周波数 28.4 Hz、加速度 0.73 m/s^2 で 0.39 mW の有効電力が発生した。420 Hz および 78.4 m/s^2 で 1 億回の繰り返し振動の後、共振周波数および電圧は変化しないままである。デバイスの性能は、無線モジュールで使用されるボタン電池を置き換えるのに十分である。さらに、デバイスの実現可能性を検討するために、提案デバイスで駆動される近距離 (ON 信号の送信) と長距離 (温度と振動数のデータの送信) 無線センサーに関連する 2 つのアプリケーションを調べた。

NSWCCD(USA) の JinHyeong YOO らは、大容量貯水タンク内の界面を区別するためにアクティブモード水位センサーを開発した。タンクを満杯にしたり空にしたりするときに水が動くことによる力に耐えるためにセンサは頑強でなければならず、そして水タンクが動いていて静止しているときは動く必要がある。Galfenol(Fe-Ga 合金、磁歪) を用いて Galfenol-brass ユニモルフ梁を構築した。梁は一端で固定されており、撓むと固定領域の近くに応力集中が発生する。この応力の変化は磁界センサによって測定することができ、磁界センサは局所的な磁界の変化を検出することができる。2 つの磁気コイルが使用され、一方は交流 (AC) 磁場発生用であり、他方はビームの磁場応答を測定するためである。空気中のビームの共振周波数は 248 Hz、水中で 206 Hz である。280 Hz の動作振動周波数を選択することにより、周囲環境の違いによるピックアップコイルの電圧応答を分離することができる。センサを水槽内に垂直に取り付け、水位の増減に応じてシステムをテストしたところ、水没していない状態から完全に水没した状態で 10 % の増加が見られた。相対センサ応答を室温 (25 ℃) から 80℃まで評価したところ、水中での電圧応答は 9.1 %、空気中では 8.2 % の直線的増加が見られた。

University of Maryland(USA) の Byungseok YOO らは、超音波導波用の円形櫛形の磁歪式フェーズドアレイセンサを、Ni に比べて大きな磁歪を有する Galfenol 薄片をエポキシで固めた複合材 (磁歪は多結晶材と同等で～ 50 ppm である）で試作し、Ni を使用したものと比較した。薄片は金型で固めた $Fe_{80}Ga_{18.5}Cu_{1.5}$ 合金を数ミリに粉砕した後イソプロピルアルコールを溶媒としてボールミルで薄片状にした。薄片の厚さは約 2 μ m であり、125-175 μ m に篩って用いた。粉末の充填率は 45 wt% であった。直径 1"、厚さ 0.025″ の円盤に 24 本の櫛状に成形した。導波の検出機能と指向性性能については成功したが、Ni を使用したものに比べて受信信号強度は弱い結果になった。ただ、この信号の弱さはエポキシ樹脂との複合化技術を高めることにより改善が可能と考えている。無指向性複合パッチの開発は魅力的である。