

内外 BM 技術動向

専務理事
大森賢次

第 65 回 Magnetism and Magnetic Materials 国際会議が 2020 年 11 月 2 日から 6 日に掛けて online で開催された。AIP Advances に掲載された論文を参考に個人的に興味あるものを紹介する。

国立中正大学 (台湾) の CHANG らは、熱間塑性加工 (HD) した NdFeB 磁石に $R_{80}Al_{20}$ ($R=La, Ce, Dy, Tb$) 合金粉末を添加することで高保磁力化を検討した。使用した全ての試料は良好な (00L) 組織の微細構造を有していた。 $R_{80}Al_{20}$ 粉末を添加することにより、HD NdFeB 磁石の保磁力は、 $R=La, Ce, Dy$ 、および Tb の場合、それぞれ 16.0 kOe から 19.4 kOe、20.0 kOe、21.8 kOe、および 23.8 kOe に大幅に増加し、 $(BH)_{max}$ は 41.5 MGOe から 39.3-40.8 MGOe にわずかに減少した。微細構造分析によれば、Ce または La は主に粒界に分布しているのに対し、Dy または Tb および Al は粒界および表面に存在していた。粒界に Nd、Ce または La、Al を含む R リッチ相による磁気的な孤立化は、 $R=La$ および Ce のサンプルの保磁力の向上に寄与した。一方、磁気的な孤立化に加えて、Tb または Dy による 2 : 14 : 1 相の磁気異方性磁界を高める効果やわずかな Al 置換で保磁力が大幅に向上した。

国立中正大学 (台湾) の WONG らは、異なる粉碎方法で調製した $Tb_{70}Cu_{30}$ 粉末を用いて粒界拡散 (GBD) による焼結 NdFeB 磁石の保磁力の向上を比較した。元の磁石として $B_r=14.0$ kG、 $iH_c=17.5$ kOe、 $(BH)_{max}=48.4$ MGOe の市販の NdFeB 焼結磁石を使用した。 $Tb_{70}Cu_{30}$ 合金粉末の形状は高エネルギーボールミル (HEBM) の場合粒状であるのに対して、低エネルギーボールミル (LEBM) の場合は箔状であった。GBD 後にそれぞれの保磁力増加は 7.6 kOe と 9.4 kOe になった。LEBM で調製した粉末は箔状であるため磁石の表面により広い接触領域を提供する可能性

があり拡散効率を改善し保磁力を高めるのに役立つ。その結果、 $B_r=13.6$ kG、 $iH_c=25.1$ kOe、 $(BH)_{max}=46.1$ MGOe の磁気特性が得られた。

山形大学の佐藤らは、 $Nd_2Fe_{14}B$ 単結晶の磁化曲線を 300 ~ 900 K で測定した。[100] 方向の飽和磁化 M_s は、300 K だけでなく、キュリー温度まで [001] 方向の飽和磁化 M_s よりも 2% ~ 4% 小さいことが分かった。この M_s の違いは、外部磁界によって整列したときの Nd モーメントの減少に起因すると考えられる。900 K までの常磁性磁化率 χ で有意な異方性が見られた。第一原理計算によって得られた $Nd_2Fe_{14}B$ の結晶電場パラメータに基づいて、磁化と常磁性磁化率 χ を計算して得られた M_s と χ の差は実験とよく一致した。4f サイトでの Nd モーメントの減少率は、4g サイトでの減少率よりもはるかに小さいことが分かった。したがって、この結果は、高温で Nd(4f) サイトでの局所磁気異方性の大幅な劣化を示唆している。

山形大学の小池らは、 MgO (001) 上に Nd-Fe-B/Mo/Fe-Co 多層膜を UHV スパッタ法で作製した。堆積したままの膜は、弱い垂直磁気異方性を有する軟磁性を示したが、650°C 以上で熱処理した後、面内磁気異方性を示した。800°C で熱処理をした結果、良好な角形性を有する保磁力約 8.3 kOe の硬磁性を示した。 $Nd_2Fe_{14}B$ の (220) ピークは、膜のアニーリング後の XRD パターンで識別した。これは、磁化容易軸である c 軸が膜の平面内にあり磁化曲線の測定と一致している。800°C で熱処理した膜の面内方向の ΔM プロットで正のピークが示された。この結果は、単原子 Mo 中間層を有する面内異方性多層膜の Nd-Fe-B 層と Fe-Co 層の間に交換結合が存在することを示唆する。

北京大学 (中国) の ZHA らは、 液体急冷法で作製したナノ結晶 $Ce_{12.2}Fe_{81.6}B_{6.2}$ 薄帯に磁場面での磁気相互作用の変化を視覚化するため一次反転曲線 (FORC) ダイアグラムを測定した。粒間相互作用、微細組織、磁気特性の関係を理解することは組織的に磁気特性を改良するために重要である。FORC ダイアグラムは、印加した磁場が薄帯表面に平行または垂直である場合、Hu 軸に沿って異なる垂直方向

の広がりを示す。垂直方向の広がりの不一致は、異なる粒界相互作用に対応する。これは、相互作用を識別する別の方法であるヘンケルプロットによっても確認した。垂直方向に沿った Hu 軸上のより大きな垂直方向の広がりは静磁気相互作用が優位であることに起因し、平行方向に沿ったより小さなものはより強い交換結合相互作用の存在を示す。平行方向に沿った残留磁気増強効果は、交換相互作用が働いていることを示す。これらは、FORC 図が永久磁石のさまざまな磁気相互作用を区別するための強力な評価方法であることを示している。さらに、ローレンツ透過型電子顕微鏡を使用して、ナノ結晶 Ce-Fe-B 急冷薄帯の磁区構造を分析した。垂直方向では静磁氣的相互作用が支配的であり、平行方向では交換結合相互作用が支配的であった。

千葉工業大学の齊藤は、 液体急冷法で $(Sm,Zr)Fe_5$ 薄帯を作製し、それを窒化した試験片の磁気特性を調べた。熱処理した $(Sm,Zr)Fe_5$ 薄帯は、約 1.3 kOe の保磁力を示したが、それを窒化すると保磁力が増加した。 $(Sm_{0.7}Zr_{0.3})Fe_5$ 薄帯では、713 K で 20 時間窒化すると、11.4 kOe の高い保磁力が得られた。微細構造を調べた結果、窒化した試料は平均粒径 20 nm の微粒子で構成されていることが明らかになった。XRD によれば、窒化した試料には、 $(Sm,Zr)Fe_5$ 相とともに少量の α -Fe 相が含まれていることが明らかになった。

University of Minnesota (USA) の STOECKL らは、 巨大飽和磁化候補材料 $a''-Fe_{16}N_2$ の結晶磁気異方性 (MCA) エネルギーを、第一原理電子構造計算を使用して調査した。平面波密度汎関数理論 (DFT) コード Quantum ESPRESSO を使用して、システムに対するさまざまな DFT アプローチの影響、特に交換相関汎関数と擬ポテンシャル法の影響を研究した。この方法で得られた MCA エネルギーは、以前の理論的および実験的結果の範囲内にあるが、異なるアプローチ間で大きなばらつきがある。 $Fe_{16}N_2$ バンド構造の観点から、これらのアプローチの役割と制限について詳しく説明した。

仁川大学校 (韓国) の OCHIRKHUYAG らは、 第一原理密度汎関数の計算を使用して、 a'' 相 $Fe_{16}N_2$ の構造安定性と固有の磁

BM インフォメーション

気特性に対する V と Co の共置換の重要な影響を調査した。式単位あたり 1 つまたは 2 つの V 置換のみが、 a'' 相を安定化し、一軸磁気異方性 (Ku) を最大 1.1 MJ/m^3 まで向上出来ることが分かった。これは、 a'' - Fe_{16}N_2 の 0.6 MJ/m^3 のほぼ 2 倍である。さらに、Ku は $\text{Fe}_{12}\text{V}_2\text{Co}_2\text{N}_2$ で最大 1.8 MJ/m^3 に達し、安定性が高いと予測される。これらの結果は、3d のみの永久磁石の構造安定性とエネルギー積を同時に強化するための有益なガイドラインとなる。

仁川大学校 (韓国) の TUVSHIN らは、 第一原理電子構造計算により、格子間 2p 元素 (B、C、および N) が L_{10} 相 FeNi の構造安定性と固有の磁気特性に劇的な影響を与えることを報告した。3 種の可能な侵入型不純物のうち、B のみが FeNi の L_{10} 相安定性を改善し、その一軸磁気異方性 (0.7 MJ/m^3) を 2.6 MJ/m^3 まで向上させる。このメカニズムは、原子および軌道分解結晶磁気異方性エネルギーとともに単一粒子エネルギースペクトル分析で解明した。ここでは、電荷の再配列と 2p-3d 混成軌道によって引き起こされる Fe と Ni の 3d レベルの変化の両方が原因である。これらの発見は、2p 非金属元素を格子間にドーピングすることにより、3d のみの磁性金属の構造安定性とエネルギー積を高める可能性を示している。

Chelyabinsk State University (Russia) ULYANOV らは、 高圧ねじり (HPT) 技術による激しい塑性変形 (SPD) 後の $\text{Fe}_{49}\text{Ni}_{49}\text{Ti}_2$ 合金の構造特性について報告した。テトラターナイト (L_{10} -FeNi) は、高い磁気異方性や保磁力などの優れた特性により、希土類元素を含まない永久磁石として使用するための有望な候補材である。バルクおよび HPT 材料の主な磁気的および構造的特性が決定できた。塑性変形の結果、すべてのサンプルは高濃度の欠陥と応力状態で得られた。低温熱処理で相形成の速度論と、テトラターナイトの安定した化学的に秩序化された L_{10} 相の核の出現の可能性を早めた。ただ、少量のフェーズ L_{10} の形成で話すのは時期尚早であり、追加の調査を行う必要がある。

University of Delaware (USA) の DEEPCHAND らは、 アセチルアセトン酸鉄

(III) 0.25 mmol 、テトラクロロ白金 (II) 酸アンモニウム 0.25 mmol と 1,2-ヘキサデカンジオール 1 mmol をの共還元を使用して FePt_3 ナノ粒子の合成におけるハロゲン化物中間体としての元素状ヨウ素の効果を調べた。元素状ヨウ素が L_{12} 構造を持つ FePt_3 ナノ粒子の形成を促進することが分かった。ヨウ素を使用しない場合、製造したままのナノ粒子はほとんど無秩序な fcc FePt_3 構造であった。製造したままのナノ粒子は強磁性であり、キュリー温度は 380 K に近い。このナノ粒子を熱処理すると、粒子サイズが大きくなり、秩序だった L_{12} FePt_3 相に変化した。 700°C で 30 分間アニールしたナノ粒子は、2 つの磁性相の混合物を示した。1 つは約 300 K の低秩序温度の強磁性相、もう 1 つは Néel 温度が約 135 K の反強磁性相である。

Naval Surface Warfare Center (USA) の NA らは、 Cu/Ti を添加した FeCoNiAl ベースの高エントロピー合金 (HEA) の硬磁性特性を調査した。複数の主要な合金元素を含み、システム内の高い配置エントロピーと格子ひずみのために独自の特性を有する。強磁性 FeCoNi ベースの HEA は、Al、Cr、Ga、Ti などの非磁性元素を添加すると、結晶構造と発現する磁性に劇的な変化を示す。興味深いことに、Alnico 永久磁石には Fe、Co、Ni、および Al やその他のマイナーな添加物など、複数の主要な合金元素が含まれている。このよく研究されたシステムは、概念が高エントロピー合金 (HEA) に似ている。等モルの FeCoNiAl 合金への Cu/Ti の添加は、スピノーダル分解による保磁力の向上に効果的だが、飽和磁化が犠牲になる。ただし、他の合金元素に対して Fe と Co の比率を変えることにより、保磁力を一般的に保持または改善しながら、飽和磁化の増加ができる。特に、 $\text{Fe}_2\text{CoNiAlCu}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}$ HEA は、等方性鑄造アルニコ 2 磁石の性能よりもわずかに優れた、 $H_c = 1,078 \text{ Oe}$ 、(BH) $_{\text{max}} = 2.06 \text{ MGOe}$ で、等方性鑄造磁石として有望な硬磁性を示す。熱安定性も 200°C 以上の高温使用が可能である。また、約 $650 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度で観察された高温保磁力の興味深い増加が見られた。これらの合金は、RT で測定されたものよりも高い保磁力を示すことがあった。

Washington State University (USA) の LERE-ADAMS らは、 ホウ酸塩ガラスから硬磁性相 Sr-ヘキサフェライト ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) を含むガラス状セラミック GC を得た。 B_2O_3 と Sr/Fe 比を変化させた B_2O_3 - Fe_2O_3 -SrO システムにおいて 10 組成を調査した。急冷時に X 線回折 (XRD) でガラス状を形成する組成物を熱処理して結晶化した。振動試料型磁力計 (VSM)、熱分析、および電子プローブ微量分析 (EPMA) を使用して、選択した 3 種の組成を調査した。空气中熱処理後に XRD によって特定された相には、 α - Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 SrB_2O_4 、および $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ が含まれていた。また、ガラスはアルゴン環境の VSM 中 800°C でその場熱処理することで結晶化し、 650°C で加熱中の磁気特性を測定した。 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ のサンプルでは、細くびれたループとなった。一次反転曲線 (FORC) 測定により、低保磁力 (マグネタイト) と高保磁力 (Sr-ヘキサフェライト) が確認できた。アルゴン中でその場処理した試料の室温 VSM 測定値を 2 種取り出して空气中熱処理したものと比較した。調査した 3 種の空气中熱処理した GC 材料の微細構造は完全に異なり、状態図上での組成位置が結晶化の進行に影響を与えているように見える。これらの結果は、所望の磁性相の結晶化には、組成の注意深い制御ならびに雰囲気を含む熱処理方法が必要であることを示唆している。また、VSM は XRD では見えない低濃度の磁性相に敏感であることが確認できた。

軟磁性材料

河北工業大学 (中国) の YANG らは、 軟磁性複合材料 (SMC) の鉄損を評価するため実際の試料をモデル化して計算し、測定結果と比較検討を行った。SMC は電気絶縁層で囲まれた強磁性粒子で構成されているが、製造工程で電気絶縁層が破壊されて渦電流が発生し、正確な渦電流損失の計算が困難になる場合がある。粒子間渦電流損失を、実際の試料をモデル化し、サンプルで測定した導電率を使用してマクロスケールで計算した。さらに、粒子内渦電流損失を単一粒子をモデル化することによって計算した。次に、さまざまな粒子サイズと周波数の下で、渦電流損失の計算に対する表皮効果の影響を分析した。最後に、提案したモデルを検証するために、2 種の SMC 材料の鉄損を計算し、それらを測定結果と比較した。粒子間渦電

流損失を考慮すると、SMCのコア損失は測定結果と非常によく一致する。提案したモデルは電気機械または SMC コアを備えた他の電磁装置の実際のコア損失計算に使用できる。

三峡大学 (中国) の BEN らは、無方向性珪素鋼板の応力に依存する磁歪の履歴曲線モデルを Jiles-Atherton(J-A) モデルと Zheng-Liu(Z-L) モデルを組み合わせることによって提案した。磁壁の動きを制御するパラメータを外部応力を伴う無方向性珪素鋼板の磁歪曲線を測定して抽出し、モデルに適用した。提案したモデルに基づいて、さまざまな応力下での磁場に伴う磁歪ループを得た。提案したモデルの有効性と精度は、測定結果とシミュレーション結果を比較することによって検証した。

INRI(Italy) の MAGNI らは、厚さ 0.29 mm の高透磁率 Fe-Si 鋼板の磁気損失を磁束密度 (100 mT-1.7 T)、周波数 (DC-10 kHz) の範囲で理論的および実験的に調べた。このような広い周波数範囲での検討は高周波領域への応用が増加傾向にあり、また、非線形高透磁率材料の高周波化における磁化プロセスの複雑な進化に役に立つ。カー効果によって磁壁ダイナミクスの観測に裏付けられた損失分離の概念が、エネルギー損失の広帯域周波数依存性の評価に効果的である。特に、マクスウェルの拡散方程式を介してシートの厚さ全体にわたる瞬間的および時間平均の巨視的誘導プロファイルを計算することにより、周波数 f およびピーク分極 J_p に対する古典的な損失成分を得た。磁気材料方程式を使用して通常の磁化曲線を特定することにより、単純化した理論的アプローチを追求した。ヒステリシス損失は周波数とともに常に増加することが示されているが、異常損失は、移動する磁壁の周りを循環する渦電流に直接関連する量であり、周波数と磁束密度の両方を増加させると消失する傾向がある。古典的な考え方に従えば、カー効果は、振動する 180° 磁壁が低い J_p 値で曲がることによって磁束の深さを調整するが、高い磁束密度と高周波での磁化反転は、シート表面で対称な内向きの動きで起こることを実際に示している。

Austrian Academy of Sciences(Austria) の STÜCKLER らは、極めて大きく塑性変形を施した準安定過飽和

固溶体 $\text{Cu}_{20}(\text{Fe}_{15}\text{Co}_{85})_{80}$ の熱処理時の磁気特性の変化をその場の AC ヒステリシス測定で調べた。データは、微細構造特性との相関の上で、動的損失理論の考え方で分析した。熱処理時のヒステリシスの変化により、単相過飽和固溶体は 400°C まで安定で軟磁性特性を示し、高い電気抵抗により渦電流損失が比較的小さい。この温度で磁壁運動が始まるのを妨げることを示している。 600°C では、多相の微細構造が存在し、保磁力が大幅に増加した。

The Materials Science Institute of Madrid (ICMM) (Spain) の URDIROZ らは、 $\text{MgO}(001)$ 上に 15 nm 厚さで成膜した $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ アモルファス薄帯 (長さ 750 μm 、幅 15 μm) で起こる局所反転磁化に対するナビームシンクロトロン X 線照射 (60 nm サイズ) の影響について調べた。照射でアモルファス構造は変わらないが、単一磁壁の核形成 - 伝播によって生じる非照射サンプルで測定された保磁力と比較して局所保磁力の増加が起こった。局所保磁力は、照射領域幅が非照射薄帯の磁化スイッチングを媒介する磁壁幅よりも小さい場合、照射領域の幅が広がるとともに非線形に増加し、照射領域の寸法が伝播する磁壁幅よりも大きくなると飽和状態になった。この振る舞いを、局所的有効異方性の減少の照射領域での誘導とリソグラフィしたままの薄帯の値に関して相関させた。保磁力と照射領域の幅の関係から、非照射薄帯で測定されたものに比べて局所異方性が 25% 減少したと推定した。

仁荷大学校 (韓国) の DONG らは、還元型酸化グラフェン / コバルトフェライト (rGO / Co-Fe) 磁性複合粒子をソルボサーマルプロセスで合成し、磁気レオロジー (MR) 材料特性を調べた。rGO/Co-Fe の形態を SEM で観察し、化学構造を FT-IR で確認し、シリコンオイルに懸濁したときの rGO/Co-Fe のレオロジー特性をさまざまな大きさの磁場下で回転レオメーターで調べた。制御されたせん断速度モードでテストした rGO/Co-Fe ベースの MR 流体のせん断応力曲線に加えて、それらの磁場強度に依存する降伏応力が普遍的な降伏応力関数によく適合すること分かった。剪断応力の磁界依存は、低磁界では 2.0 乗、高磁界では 1.5 乗であり、MR 効果は 342 kA/m の磁界印加で約 $10^4\%$ となった。

THALES Research and Technology France(France) の SAIED らは、いくつかの置換リチウムフェライトの異方性磁場を測定する新しい方法を提案した。結晶磁気異方性を理解することは重要であるが、その決定は依然として課題が残る。これを達成するために、いくつかの置換リチウムフェライトの複素透磁率対周波数を測定した。ここで、異方性磁場は磁気回転共鳴周波数に関連している。ただし、磁気回転共鳴周波数は磁壁運動共鳴によって隠されている。この問題を解決するために、フェライトをさまざまな温度で焼結してフェライトの微細構造を制御し、磁化メカニズムを分離した。文献での異方性磁場 270 ~ 460 Oe に匹敵する結果が得られた。

Northeastern University(USA) の JOHNSON らは、水急冷アモルファス磁性マイクロワイヤの磁気コア応用における可能性を、電磁シミュレーションで評価した。シミュレーションは、(1) 通常のロッドインダクタと (2) エアギャップトロイダルインダクタの 2 つの構成に組み込まれたマイクロワイヤに基づいて実行した。各モデルは、周波数 $f=100$ kHz の交流を運ぶ銅の巻線要素に囲まれた直径 100 ミクロンの円筒形の磁気要素を利用している。これらのモデルは、実験的に決定した B-H 応答によって指定されたアモルファス $\text{Fe}(\text{Co})\text{SiB}$ マイクロワイヤと、2 種のベンチマークコア材料であるソフトフェライト (MnZn 酸化物タイプ) と Metglas (2605SA1) を考慮した。シミュレーション結果は、マイクロワイヤ材料が、他の 2 つのコアと比較して、ループ電流によって生成された電磁場の下で、その長さに沿ってより高度な磁化整列を示すことを示している。マイクロワイヤ構成は、他の 2 種の材料と比較してコアインダクタンスが最大 30% 向上している。これらの結果は、アモルファス磁性マイクロワイヤが誘導性応用において興味深い可能性を秘めている。