内外 BM 技術動向

専務理事
大森賢次

Intermag2023 が 2023 年 5 月 15-19 日に仙台で開催された。要旨集を入手したので、個人的に興味あるものを紹介する。

硬磁性材料

Moving Magnet Technologies(France) の Vucemilovic らは、スピードアップとコスト削減を目的として、3D プリントを利用したボンド磁石製造法を検討した。Sm_2Co_{17} 粉末と PA12 樹脂を混合して押出し法で直径 2.75 ㎜のフィラメントを作製した。Sm_2Co_{17} 粉末を 65 vol% 含むペレットを用意して PA12 で薄めて作製したが、25 vol% 以上では脆くなってしまった。押し出したワイヤーは 4 T の磁界で長手方向に磁化した。ノズル温度を 245℃として、ノズル付近にノズルパスに沿って磁石粉を揃えるため SmCo 焼結磁石をセットして 180 mT の外部磁場下で作製した。135 mT の残留磁束密度を得た。また、永久磁石を印刷できるカスタマイズされた市販の 3D プリンターで、加熱プレートの平面に特定の磁化パターンを持つボンド磁石の印刷について述べた。この方法では、磁性粒子を流れ方向に再配向させるために、印刷中にその場で磁界を印加した。この装置により、特殊な磁化パターンを持つ単極および多極ボンド SmCo 磁石を印刷することができた。

Functional Materials, TU Darmstadt(Germany) の Schäfer は、レーザーを使った粉末床融合 (LPBF) 積層造形プロセスを使用することで、カスタマイズした漂遊磁界分布のボンド磁石の製造方法を紹介した。ボンド磁石は、多くのエネルギー変換、センサー、アクチュエーター 装置の主要部品であり、これらの用途では、高い磁気性能と形状の自由度が求められる。ここでは、フィラー材料としての高アスペクト比の大きな Sm-Fe-N 等方性薄片の粒子の挙動と、その配置および結果として生じる磁気特性への影響を、球状粒子 MQP-S と比較して調べた。薄片はプロセス中に堆積方向に平たい面が積み上がるように整列するため、異方性特性を備えた LPBF による複合材料を製造する新しいコスト効率の高い方法が提供できる。MQP-S の場合は充填率が高くなると樹脂が十分付着していない粒子が減磁の際に回転してしまうという問題が生じた。

秋田大学の吉田らは、Sm-Fe-N 系磁性粉末を用いたボンド磁石をロータに直接射出成形した IPM 同期モータ（IPMSM）を提案した。磁性粉末表面に均一にリン酸コーティングする磁性粉末製造プロセスを開発し、高残留磁束密度と高耐熱性を有する Sm-Fe-N 系磁性粉末を作製した。この磁性粉末を射出成形でモータのロータに採用した場合のモータ性能を 2 次元有限要素解析で評価した。その結果、Sm-Fe-N ボンド磁石を用いた IPMSM は、Nd-Fe-B 焼結磁石を用いた同じ大きさのステータの IPMSM と同等の性能を達成できることが示された。

日亜化学工業の山本らは、$Sm_2Fe_{17}N_3$ 射出成形ボンド磁石のリサイクルプロセスを研究した。射出成形時に発生するスプルランナーを新しいペレットと混合して射出成形工程に投入した場合、リサイクル品を 8 割混合した場合でも、iHc は 10% 程度の低下、機械的強度は 5% 程度の低下に留まり、Br の変化は見られなかった。市場に出た $Sm_2Fe_{17}N_3$ ボンド磁石の回収実験も行い、磁気特性、機械的強度、異物量のケースに分けて 3 種類の $Sm_2Fe_{17}N_3$ のリサイクル工程が可能であることを原理的に証明した。

産総研の細川らは、$Sm_2Fe_{17}N_3$ 粗粉末を高圧ねじり法で直接ディスク形状の磁石にした。数 GPa 以上の巨大な静水圧は、ディスクだけでなく $Sm_2Fe_{17}N_3$ 化合物の粉末粒子にも大きな塑性ひずみを加えることができた。この大きな変形により、室温で相対密度を 98% まで高めることに成功したと同時に粉末粒子内部の結晶粒細分化を可能にした。この結果、粗粉末の保磁力は 1 kOe であったが 5.7 kOe に向上した。このような結晶粒の細分化は 非基底面上の転位の運動を伴っていることがわかった。ただ、放射光 X 線回折の結果、ひずみが大きすぎると、硬磁性相 $Sm_2Fe_{17}N_3$ が消失し、保磁力低下が起こってしまうことも分かった。

日亜化学工業の前原らは、高い磁気特性を有する 12 ナイロンボンド磁石の製造を実現するため La、W、Ti をドープした $Sm_2Fe_{17}N_3$ 磁粉の分散過程で発生する微粉を抑制し、酸化劣化を抑制することによる磁気特性の向上を検討した。500° C での窒化により窒素濃度を 3.46% まで高めることにより、σ r=154 emu/g、Hcj=10,070 Oe (801.8 kA/m)、Hk =5,642 Oe (449.2 kA/m) のプロトタイプ $Sm_2Fe_{17}N_3$ 磁性粉末を開発した。

産総研の山口らは、$Sm_2Fe_{17}N_3$ をジェットミル粉末にして作製した異方性焼結磁石の磁化が予想外に低いため、この磁化低下の原因を金属組織学的観点から明らかにすることを目的として研究した。低酸素雰囲気中でジェットミリングにより作製した $Sm_2Fe_{17}N_3$ 粉末を磁場中で整列させた後、加圧通電焼結法により焼結した。粒径が小さいほど結晶性は悪くなるが、これは原料粉末の粉砕ダメージによるものである。焼結体の磁化は結晶性が悪くなるにつれて低下し、これは粉末の傾向と定性的に似ているが、絶対値はかなり低いレベルに収束した。組織解析の結果から、焼結時の熱と圧力の影響により、転位密度の高い損傷領域が等方的なナノ結晶に変化し、その結果、結晶の整列が失われたことが磁化低下の主因と推察している。

日亜化学工業の多田らは、$Sm_2Fe_{17}N_3$ 磁性粉末粒子の表面にリン酸塩皮膜を形成する工程において、$Sm_2Fe_{17}N_3$ 粉末、水、リン酸化合物を含むスラリーの pH を 2 に保つように無機酸を添加しながら攪拌し、連続的な皮膜形成反応を促進させた。その結果、比較的均一な膜厚のリン酸塩被覆を付けた $Sm_2Fe_{17}N_3$ 粉末を作製することができた。被覆が不十分な部分はほとんどなかった。この方法で作製した磁性粉末は、XRD 測定においてα -Fe ピークがほとんど消失していることが確認され、1,400 ～ 1,800 kA/m（従来磁石の 1.3 倍）の固有保磁力となった。また、改良したリン酸塩コート粉末を用いて射出成形したボンド磁石の 393 K 熱水溶液中 8000 時間浸漬後の不可逆磁束損失は約 2.3% であった。

筑波大学の Srinithi らは、

$Sm_8Fe_{73.5}Ti_8V_8Al_2Cu_{0.5}$ 組成の異方性 $SmFe_{12}$ 系焼結磁石において、1.4 T の高保磁力を達成した。微細構造解析から、高い保磁力の理由は、微細な粒径 (~4.2 μ m) と、濡れ性の良い非強磁性 Sm リッチな粒界相の形成であることがわかった。この磁石の粒界ネットワークは、典型的には Mg タイプの Sm ベース相と CsCl タイプの SmCu ベース相の組み合わせである。これらの粒界相の Fe 濃度は 14.5 at.% と低く、非 / 弱強磁性であり、主相結晶粒間の交換結合を解除する効果がある。これらの知見は、将来の高性能 $SmFe_{12}$ 系焼結磁石の開発に新たな知見と機会を与えるものである。

TU Darmstadt(Germany) の Aubert らは、希土類永久磁石の粒界が磁気結合の解除と焼結緻密化のために重要であるため、Nd 系 $ThMn_{12}$ 磁石とその窒化物の粒界について調べた。まず、過剰の Nd ($Nd_xFe_{10.5}Mo_{1.5}$、x=1.2 および 1.4) をマイクロおよびナノ構造試料に添加することで、希土類リッチ粒界が形成できることを示した。この粒界相は dhcp-Nd であり、常磁性であるため、結晶粒の磁気的結合を解除し、保磁力を最適化するのに有効である。さらに、この相は液相焼結プロセスを促進し、スパークプラズマ焼結 (SPS) を用いて相対密度 95% のバルク $Nd_{1.2}(Fe,Mo)_{12}$ 試料を得ることに成功した。少量の Cu や Ga を添加することで、共晶相を形成して融点を下げ、粒界相の特性を調整することができた。一方、窒化物における粒界の影響を調べた結果、窒素化プロセスにおいて、dhcp-Nd 粒界相が窒素と反応して NdN 粒界相を形成し、室温で常磁性であることを示した。しかし、磁気特性評価から、NdN 粒界は結晶粒の磁気結合に影響を与えず、保磁力はそれ以上向上しないことが示唆された。NdN は融点が高い（1500℃以上）ため、窒化化合物の液相焼結を阻害してしまい、SPS 後の相対密度は 65% であった。

トーキンの幕田らは、$ThMn_{12}$ 型 Sm-Zr-Fe-Co-Ti-Cu-B 合金を単ロールの液体急冷法で作製し、B 含有量と結晶構造の関係、合金の微細構造と磁気特性、および微細構造に及ぼす Cu ドーピングの影響を調べた。急冷した $(Sm_{0.8}Zr_{0.2})_{8.4}(Fe_{0.7}Co_{0.2}Ti_{0.08}Cu_{0.01})_{86.6}B_{5.0}$ 合金ではアモルファス相が形成された。この合金では 1:12 相の結晶子サイズが 30 nm 以下であることが確認された。1173K で 60 分間焼鈍した合金の飽和磁化 Ms は 12.3 T、保磁力 Hc は 438 kA/m であった。1:12 相の微細な結晶と残留アモルファス相の共存が Hc を高めたと考えられる。

Haixi Institutes of CAS(中 国) の Zhao らは、形状と極性を再構成可能でリサイクルできる液体金属 /NdFeB 磁石 (LM 磁石) について紹介した。液体金属 In-Sn-Bi-Pb-Cd 合金の低温相転移特性を利用して、磁性泥の形状を変え、NdFeB 粒子を再配向することで、複雑な磁化プロファイルを作り出した。製造プロセスは、対にした永久磁石と補助テンプレートを用いて低温で行った。LM 磁石の顕微鏡的形態と元素組成を走査型電子顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型顕微鏡 (EDS) で分析した。LM 磁石の磁気特性と相変態特性に対する異なる粒子サイズの影響を、振動試料型磁力計 (VSM) と熱差分分析装置 (DSC) によって分析した。実験結果により、LM 磁石はリサイクル、再構成、溶接（接合）が可能であることが確認された。高解像度 (800 μm) の磁化プロファイル設計によりこの技術が、複雑な多極磁石の製造ができることを示した。また、ロボットやセンサーへの LM 磁石の応用の可能性を 3 つの応用事例で示した。

愛媛大学の小川らは、$SrFe_{12}O_{19}$ 粉末を硬質相、Fe-Co 合金ナノ粉末を軟質相として、体積分率 $SrFe_{12}O_{19}$:Fe-Co=90:10 で混合し、粉末冶金法によりヘキサフェライトベースのナノコンポジットを作製した。X 線回折測定から この 2 つの粉末の混合物を 773K の真空中で 3 時間加熱したが、2 つの相が激しく反応することなく、$SrFe_{12}O_{19}$/Fe-Co ナノコンポジットを作製できることがわかった。エネルギー分散型 X 線分光法を用いた走査型電子顕微鏡による元素マッピングにより、$SrFe_{12}O_{19}$ 粉末と Fe-Co ナノ粉末の均一な混合が確認された。室温磁化測定では、純粋な $SrFe_{12}O_{19}$ 粉末から得られた値よりも飽和磁化がわずかに増加した（53.2 emu/g）、また、保磁力は 2.0kOe で、純粋な $SrFe_{12}O_{19}$ 粉末と同程度であった。

Hanyang University(韓 国) の LEE らは、超音波アシスト無電解めっきプロセスを導入し、$SmCo_5$ 粒子表面に Fe-Co 層を分散させた交換結合複合磁石を試作した。その結果、$SmCo_5$/Fe-Co 複合材料の残留磁化は 89 emu/g となり、純粋な $SmCo_5$ 粒子の残留磁化 75 emu/g に比較して増大できた。

IMDEA Nanoscience(Spain) の BOLLERO らは、La や Co のような高価で重要な添加物を一切使用することなく、超短時間粉砕によって低温から高温まで優れた熱安定性を持つストロンチウムフェライト粉末を製造した。室温での保磁力は、市販の粉末を測定した際の保磁力は約 3 kOe であったが、5 wt%の α-Fe_2O_3 を添加してわずか 30 分粉砕後、空気中 1000℃で熱処理を行うだけで、約 6 kOe の保磁力を達成した。この室温保磁力の大幅な上昇に加え、開発されたフェライトの保磁力はは、-100℃で 5.4kOe であり低温減磁が解決できた。高性能フェライト磁石の開発に向けたこの進歩は、Sr- フェライト / ヘマタイトナノコンポジットの合成によって可能となった。

Northwestern Polytechnical University(中国) の WANG らは、Fe-Ni 系アモルファス合金を熱処理して $L1_0$-FeNi 系硬質磁性リボンを作製し、焼鈍過程における相転移メカニズムと $L1_0$-FeNi の起源を解析した。安定性の低い Fe-Ni-P 系アモルファス合金 $Fe_{42}Ni_{42}P_{16}$ に Si を添加 $(Fe_{50}Ni_{50})_{86-x}Si_xP_{14}$ (x = 2, 4, 8) し、400℃で熱処理した結果、912Oe の保磁力を得た。Si の添加は $L1_0$-FeNi を安定化させることがわかった。含有量の高い試料は、磁気硬度を劣化させることなく、400℃の長時間の焼鈍に耐えることができた。このような組成設計戦略を利用することで、保磁力を 1100 Oe 以上に高めることができた。

軟磁性材料

Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc. の大山らは、10 MHz 帯を超える磁気デバイスに使用される軟磁性粉末とエポキシ樹脂との複合樹脂磁性シートの開発について述べた。磁性粉とエポキシ樹脂を混合分散し、バーコート法によりシート状に整形した。軟磁性粉末としては、平均粒径 3 μmの Fe-Si 系多結晶粉末、Fe-Si-Cr 系アモルファス粉末、Fe-Si-Nb-Cu-B 系ナノ結晶粉末を用いた。さらに、サブミクロンの Fe-Si-Cr 系粉末を使用し、磁性粉末の充填密度をさらに高めた。磁性シートの評価として、

10 ～ 100 MHz における飽和磁化、保磁力、比透磁率、損失正接を測定した。ナノ結晶粉末とサブミクロン粉末を使用した磁性シートは、100 MHz で 13 という高い比透磁率と 0.05 という低い損失係数を示した。

Hebei University of Technology(中国) の DU らは、軟磁性複合材料 (SMC) を用いたクローポールティース形状のステータを有するモータを考え、クローポールティース形状の SMC の磁気特性測定システムを構築し、測定システムの誤差源を解析し、また、測定結果を検証するために対応する有限要素モデル（FEM）を確立した。SMC コアは、密度や加熱プロセスによって異なる磁気特性を示し、また、圧粉成形で得たコアをさらに機械加工を施すと磁気特性が劣化するという問題がある。また一般に、電気機械に必要な SMC コアは通常不規則な形状をしており、その磁気特性は対応する製造工程によって決定されるが、SMC コアの磁気特性の測定は、一般的にリング状、シート状、立方体状の試料で行われており、実際の異形 SMC コアの磁気特性の評価はほとんど行われていない。そこで、実際に圧粉成形で得たステータクローポールティース形状の SMC を上記システムで測定した結果、その磁気特性はリングサンプルで得られた磁気特性に近いことがわかった。

奈良工業高等専門学校の masumoto, 藤田らは、Fe-B 粒子と絶縁性エポキシ薄膜を含む金属 - 絶縁体複合薄膜を、レイヤー・バイ・レイヤー (LbL) 支援複合めっき法で合成した。この方法では、絶縁性エポキシ薄膜の成膜と同時に、帯電した磁性粒子を静電気力で陰極に引き寄せる。反応水溶液中での Fe-B 微粒子の酸化を抑制するために、無電解めっき法を用いて Fe-B 微粒子をエポキシで被覆することにより、微粒子の酸化を効果的に防止できることが分かった。また、反応液中の水溶性エポキシの濃度を調整することにより、Fe-B 微粒子へのエポキシ被覆率を制御できることが分かった。エポキシ被覆した Fe-B 微粒子を用いて成膜した膜は、被覆していない Fe-B 微粒子を用いて成膜した膜に比べて膜表面が平滑であった。Fe-B 含有量は、1.0g/L の Fe-B 微粒子の場合が最も多くなり、約 36wt% であった。

NIMS の Gautam らは、飽和磁化～ 1.74 T、保磁力～ 50 A/m の高品質ナノメット粉末に電気泳動堆積法でアルミナコーティングを施し、ホットプレスした結果、試料の電気抵抗率は、コーティングしていないものに比べて 2 倍となった。粉末の保磁力は 50 A/m であったが、プレス時の過熱温度で粒成長が起こり、コーティングした粉末とコーティングしていない粉末で作製したバルク材の保磁力はそれぞれ 2,560 A/m と 3,200 A/m に増大してしまった。微細構造と加工条件の制御による軟磁性特性の改善への取り組みについて述べた。

University of Pittsburgh(USA) の Wewer らは、FeNi 基合金の詳細な熱処理条件（温度、時間、冷却方法）について、従来の炉焼鈍とフラッシュ焼鈍技術を用いた等温アニールの違いを調べた。アモルファス軟磁性材料やナノ結晶軟磁性材料の軟磁気特性の向上には、加熱速度や加熱時間の制御など、熱処理の詳細を調整することが重要な役割を果たす。特に、フラッシュ焼鈍として知られる急速熱処理は、結晶粒径の微細化、結晶相の調整、磁気特性の調整などに適している。従来の焼鈍と比較して、フラッシュ焼鈍では、微細化した結晶粒を持つ FCC γ -FeNi 相を支配的にできるため、保磁力の低下と延性の改善による軟磁性特性の向上が実現でき、スケールアップしたコア製造が可能となった。

東北大学の児玉、遠藤らは、電解鉄粉からなるトロイダルコアの磁気特性に及ぼす形状の影響について調べた。体積あたりの表面積が大きい形状は欠陥が多く、保磁力が高かった。また、粒子の断面積が大きい形状では、渦電流によるコア損失が増大した。すなわち、コア中の粒子の形状がその磁気特性に大きく影響することを示している。

青山学院大学の佐藤らは、低透磁率磁性材料の高周波コアロス測定において、測定時に漏れ磁束が大きくなることが精度に及ぼす影響を、容量キャンセル法を用いて調べた。さらに、低透磁率材料のコアロスを正確に求めるための新しい補正法を提案した。その結果、高漏洩磁束に伴い精度が劣化することが示されたが、高漏洩磁束が存在する場合でも、提案手法によりコアロスの補正ができることを報告した。

東北大学の Nguyen、遠藤らは、Fe-6.5 wt%Si 軟磁性粉末コアの微細構造と磁気性能について調べた。Fe-Si 圧粉磁心は、焼鈍温度によって 186.1 ～ 192.2 emu/g と極めて高い飽和磁化を示した。20 kHz の周波数における粉末磁心の透磁率は、磁心の焼鈍温度が 400 から 800℃に上昇するにつれて、33.9 から 46.1 に徐々に上昇した。最大磁束密度 100 mT における全コア損失は、すべての焼鈍コアにおいて周波数の関数として増加傾向を示した。特に、800℃で焼鈍した圧粉磁心で、192.0 emu/g の高い飽和磁化と、20 kHz および 100 mT 時の最低値として全コア損失は 267 kJ/m^3 が得られた。高周波パワーエレクトロニクス・デバイスの有望な候補の一つである。

東北大学 Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials の小野らは、センダスト圧粉磁心の鉄損を磁化反転過程に基づくモデルで解析した。2 コイルと容量キャンセル方式を組み合わせることにより、広帯域の鉄損と透磁率を得た。その結果、低周波領域では不可逆磁化過程が、一方、高周波領域では可逆磁化過程が支配的となり、1MHz を超える周波数での鉄損の大幅な増加は磁化反転モードの変化に起因すると考えられた。さらに、磁化反転モードのこの変化は、周波数の増加に伴う実効磁壁数の変化とよく一致すると結論付けた。

東北大学の MA, 遠藤らは、極薄の高純度 Fe 薄帯の構造と磁気特性を、1273 ～ 1573 K の焼鈍温度の関数として調べた。結晶粒径は 1273 K から 1473 K の焼鈍温度の範囲で微細化し、その後 1573 K で粗大化した。保磁力は 150~300 A/m の範囲にあり、粒子サイズにほぼ反比例した。焼鈍温度が増加するにつれて、μ′ 値は 200 から 330 に増加したが、μ″ はわずかに増加し、周波数関数のピークはより低い周波数に移動した。これらの結果は、極薄高純度 Fe 薄帯を 1273 K 以上で焼鈍すると軟磁気特性が向上し、次世代パワー エレクトロニクス デバイスの有望な候補となる。