

内外BM技術動向

理事
大同特殊鋼(株)
技術開発研究所 理事
入山 恭彦

2024年5月5~10日の間、ブラジルのリオデジャネイロにおいて INTERMAG2024 (International Magnetic Conference, 国際磁気学会) が開催された。今回の発表総件数は900件程度で、このうち磁石材料・軟磁性材料・それらの応用関連の発表は300件程度であった。他には、薄膜・スピントロニクス・それらの応用関連が200件程度、磁化挙動・シミュレーションなどの基礎研究が200件程度であった。地理的な理由により日本、欧米からの参加者は例年より少なかったようである。筆者は参加していないが、アブストラクトを入手したので、硬質磁性材料セッションにおける発表の一部について要点を報告する。

【Nd-Fe-B磁石】

Effect of different grain boundary diffusion alloys on magnetic properties of Dy-free sintered NdFeB magnet (DyフリーNdFeB焼結磁石の磁気特性へ及ぼす粒界拡散処理に使用する合金種の影響) (W.Tang⁵, Ames National Laboratory, USA)

種々の合金種を粒界拡散(GBD)処理に用いてDyフリーNd-Fe-B焼結磁石を作製した。Cu、CeAlおよびCuCeAlをGBD用合金として使用したとき、保磁力はGBDなしの試料よりも低下した。一方、PrAlCuおよびAlCuGaをGBD用合金とした場合、保磁力は向上した。PrAlCu合金使用のときに最も良好な磁気特性が得られた。PrAlCu使用量を0から10 wt%へ増加させると保磁力は14.5 kOeから19.2 kOeへ段々と増加した。7.5 wt%添加において保磁力18 kOeおよび $(BH)_{max}$ 39.1 MGOeが得られた。PrとCuは主に粒界および三重線に存在することがわかり、これが粒子間の磁気的結合を減少させることが保磁力向上につながっていると推測される。

Benefits for incorporating Dy-Cu alloy through the GBD process for recycled magnets (GBDプロセスによるリサイクル磁石へのDy-Cu合金取込みの利点) (M. Dias⁵, SENAI SP College, ブラジル)

使用済み磁石を原料としてNd-Fe-B焼結磁石を再作製するときの問題点は、リサイクルプロセスにおける酸素取込み量の増加による磁気特性の悪化である。本研究では、リサイクル磁石へのGBD処理による保磁力回復を試みた。また、耐食性についても評価した。風力発電機から取り出したNd-Fe-B系焼結磁石を水素化粉碎後、微粉碎、磁場配向、プレス、1100 °Cでの焼結によりリサイクル焼結磁石を得た。この磁石の両面にDy-Cuスラリーを塗布し、900 °C、10時間の拡散処理後、525 °C、1時間のアニールを施した。各試料の磁気特性を測定した結果、オリジナル磁石の保磁力1,500 kA/mに対し、リサイクル磁石のそれは860 kA/mまで

低下したが、GBD処理により1,240 kA/mまで回復した。ただし、角形性については、オリジナル磁石の93 %に対し、リサイクル磁石で83 %、GBD処理品で69 %と低下した。腐食挙動を電気化学的評価法(ナイキストプロット)により調査した結果、リサイクル磁石の耐食性が向上していることがわかった。これは酸素量増加に伴って粒界に酸化物相が形成されることによると推定される。また、GBD処理品はリサイクル磁石よりも耐食性は低下したが、オリジナル磁石よりも高い耐食性を示した。

Tailoring pressless processing parameters to achieve highly textured Nd-Fe-B recycled magnets (高品質なリサイクルNd-Fe-B磁石作製のためのプレスレスプロセスパラメータの最適化) (M. A. Rosa⁵, Federal University of Santa Catarina, ブラジル)

Nd-Fe-B系焼結磁石スクラップを出発原料として、プレスレスプロセス(PLP)により焼結磁石を再作製することを検討した。Nd-Fe-B系EOL (end-of-life) 焼結磁石(NM40Mグレード)を水素化粉碎後、ジェットミル粉碎し、1.5および2.2 mmの平均粒径をもつ微粉末を得た。潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を添加後、微粉末を黒鉛モールドに充填した。このとき、充填密度を0.5~3.5 g/cm³の範囲で変化させた。モールドに4.5 Tのパルス磁場を印加することにより粉末を配向させた後に真空中で焼結した。この一連の工程はグローブボックス内で実施した。モールドへの充填密度と保磁力の関係性を調べた結果、充填密度が高いほど大きな保磁力となることがわかった。逆に配向度と充填密度の関係は、充填密度が高いほど配向度が低下する傾向となった。粉碎粒子径、潤滑剤添加量、あるいはモールドへの充填密度を最適化することにより、高配向度と高保磁力を両立するリサイクル磁石が作製できることがわかった。

High-temperature phase transition during hydrogen disproportionation of various Nd-Fe-B alloys (種々のNd-Fe-B合金における高温での水素不均化過程における相変化) (F. O. Keller⁵, Univ. Grenoble Alpes, フランス)

HDDR(水素化-不均化-脱水素-再結合)プロセスの改良を目的として、水素が引き起こすNd-Fe-B合金の相変態について広く研究が実施されてきた。しかしながら、これまでの報告では高温領域および中間的な水素圧での状態図に不足があった。そこで本研究では、DyフリーおよびDy含有の合金系について高温域(800~1000 °C、水素圧800 mbar)での相変態について調査した。高温域では、REH_{2+x}、 α -Fe、RE₂Fe₁₄B、RE_{1.1}Fe₄B₄の4つの相が熱力学的に安定に存在することがわかった。この相変態はCo-rich系合金で報告されているように、Dyの存在が影響していると思われる。

【Sm-Co系磁石】

Study of magnetization reversal and magnetic hardening in SmCo₅ single crystal magnets (SmCo₅単結晶磁石を用いた磁化反転および高保磁力化に関する研究) (A. Aubert⁵, TU Darmstadt, ドイツ)

永久磁石の保磁力メカニズムを理論、実用の両面で研究する場合、球体の単結晶試料を用いるのが理想的である。本研究では、0.5 mm径程度の球状SmCo₅粒子を作製し、磁化反転挙動

および保磁力機構について調査した。球状へ研削した粗い表面をもつ試料の保磁力はほぼゼロであった。次にこの試料を電気化学的に研磨することによりスムーズな表面状態を実現した結果、保磁力は1 T (10 kOe)以上に達した。過去の報告例と比較すると2~10倍の粒子径で同等の保磁力を発現した。 $(BH)_{max}$ はおよそ220 kJ/m³と見積もられ、理論上の最大値230 kJ/m³に近い値である。これらの結果は、表面欠陥が核生成過程および磁化反転メカニズムに対して重要な役割をもつことを示している。また、スムーズな表面をもつ試料における保磁力の角度依存性を調べた結果、一斉回転に近い挙動を示すことがわかった。永久磁石の磁化反転機構の調査研究においては、本研究のように理想的な試料を用いた手法が有効であることがわかった。

Novel hardening mechanism and element specific magnetic anisotropy in SmCoCu thin films (SmCoCu薄膜における高保磁力化機構と元素選択的磁気異方性) (G. Kouziaら, TU Darmstadt, ドイツ)

分子線エピタキシー (MBE) 法により作製したSmCo₅薄膜の磁気特性に及ぼすCu置換の影響について調査した。実験と理論的研究により、Co_{3g}サイトへのCu置換がSmCo₅構造を安定化させるだけでなく、磁気異方性と保磁力を向上させることがわかった。密度汎関数理論計算から、Sm(Co₄Cu_{3g})₅はSmCo₅よりも高いシングルイオン異方性をもつことが示された。また、X線磁気円二色性 (XMCD) からCu置換がSm 4fとCo 3dモーメントのデカップリングを増大させることがわかった。走査型透過電子顕微鏡観察によりSmCo₅相が主に形成されていること、およびCuとCoがナノスケールオーダーで不均一分散していることが高保磁力化に寄与していることが明らかになった。

Disproportionation and recombination reactions – a promising technique for producing sintered nanostructured anisotropic SmCo₅ magnets (不均化および再結合反応—ナノ構造をもつ異方性SmCo₅焼結磁石製造のための有望技術) (I. I. Bulykら, Karpenko Physico-Mechanical Institute of National Academy of Science of Ukraine, ウクライナ)

SmCo₅基の強磁性合金のHDDR (水素化—不均化—脱水素—再結合) 挙動についての文献データを再調査した。不均化反応は、比較的低水素圧の0.2~0.5 MPaでの2~5時間処理で起こることがわかった。SmCo₅はHD時にSmH_xとCoに分解するが、高圧でのHDの場合はそれに加えてSmCo₁₇相も存在した。再結合反応によるSmCo₅は700 °Cで生成し始め、950 °Cで最大量に達した。不均化反応後および再結合後の組織観察によれば、試料はナノスケールの微細組織を有していた。また、HDDR処理を施したSmCo₅が950 °Cの温度で焼結できることを初めて示した。焼結後の熱処理により50 kOe程度まで保磁力が向上した。

【Sm-Fe-N系磁石】

Crystallographic quantification of magnetic alignment degree for permanent magnet fine powders with high anisotropy field (高い異方性磁界を有する永久磁石微粉の磁氣的配向度の結晶学的定量化) (平山ら, 産総研, 日本)

永久磁石の $(BH)_{max}$ 値を向上させるための重要な因子は配向度である。配向度は磁気特性の測定値から見積もることができるが、

Sm₂Fe₁₇N₃やSmCo₅のような結晶磁気異方性が大きな磁石材料の飽和磁化は通常の測定装置では測定できないため、正確に配向度を求めることは難しい。そこで本研究では、極点図測定により配向度を評価した。評価した微粉末は以下の4種類である；(1) ボールミル粉砕により得たSmCo₅粉末、(2) ジェットミル粉砕により得たSmCo₅粉末、(3) 還元拡散 (RD) 法により得たSm₂Fe₁₇N₃粉末、(4) 誘導熱プラズマ法 (Induction Thermal Plasma (ITS)) により得たSmCo₅粉末。平均粒子径は、(1), (2), (3)の場合5 μm以下、(4)が60 nmである。微粉末の磁場配向は、微粉末とエポキシ樹脂を混合後、2 Tの磁場を印加することにより行った。これら4種類の試料の配向度を極点図による評価と磁気測定値による評価で比較した結果、磁気測定値による評価の場合、(1) 96 %, (2) 95 %, (3) 89 %, (4) 90 %であり、極点図からの評価では、(1) 93 %, (2) 91 %, (3) 81 %, (4) 99 %であった。試料(1)、(2)、(3)については磁気特性測定値による評価がやや過大評価となっているが、これは磁気特性測定時の最大印加磁場 (9 T) では磁化が十分に飽和していないためと考えられる。試料(4)の極点図による配向度評価値99 %は極端に高いが、これは誘導熱プラズマ法により作製したSmCo₅試料には他の磁性相Sm₂Co₁₇, Sm₂Co₇, SmCo₃が含まれ、それを考慮していないためと思われる。以上の結果から、極点図による配向度評価は有効な方法だと考えられる。ただし、磁性を有する副相が含まれる場合は注意を要する。

Development of permanent magnets – A critical materials consideration (材料危機を考慮した永久磁石の開発状況) (M. J. Kramerら, Ames National Laboratory, USA)

電動車や風力発電機などの需要拡大に伴い、2030年までに希土類元素の需要が供給を上回ると予測されている。サプライチェーンの危機回避のために新鉱山の開発も行われているが、現状の希土類元素分離技術およびメタル製造には環境問題が懸念される。危機的状況緩和のためには多方面からのアプローチが必要である。例えば、最も危機的状態の重希土類元素使用量の削減、余剰希土類元素であるCe、Laの活用、新合金による希土類磁石の代替、リサイクルなどが必要となってくる。本講演では永久磁石のいくつかの開発状況例が紹介された。Sm₂Fe₁₇N₃異方性低温焼結磁石で89 %の充填密度が得られ、 $B_r = 11.5$ kG, $iH_c = 16$ kOe, $(BH)_{max} = 23.5$ MGOeの特性を達成 (Journal of Alloys and Compoundsから論文発行予定)したことが紹介されたほか、Nd-Fe-B系粉末への低温粒界浸透技術やギャップマグネットとしてのCe(Co,Fe)Cu系磁石などが紹介された。

【1-12系磁石】

Smart predictions: machine learning in constructing Sm-Fe-V phase diagram (スマート予測：Sm-Fe-V系状態図構築のための機械学習) (P. Tozmanら, TU Darmstadt, ドイツ)

(Sm,R)(Fe,Co)_{bal}Ti_{0.5-0.75} (R=Y, Gd, Zr) は、Nd₂Fe₁₄Bよりも高い本来的磁石特性をもっている。しかしながら、Sm-Fe-Ti系平衡状態図では、Nd-Fe-B系において保磁力確保のために重要な役割を担っている、低温で液相となる粒界相が存在しないため低い保磁力に留まっている。一方、Sm-Fe-V系では主相のSmFe₁₂相を分断する粒界相が存在するため、14 kOe程度の高保磁力が得られている。ただし、多量のV, Ti, Cu, Alを添加するため、残留

磁化 B_r は6 kG程度と低く、高保磁力を保ったままに B_r を向上させるかが課題である。本研究では、データ駆動型手法を用いてSm-Fe-V系状態図を再調査した。状態図における最も不確かな領域について機械学習および確認実験により相を決定した。不確かな領域を明らかにするために、ランダムフォレスト、KNN (k-近傍法)、およびNN-MLP (Neural Network-Multi-Layer Perceptron)の各アルゴリズムに対してLeast confidence scoreを適用した。次の4つの組成： $Sm_{9.8}Fe_{81.7}V_{8.3}$ 、 $Sm_{9.1}Fe_{83.2}V_{7.7}$ 、 $Sm_{7.8}Fe_{84.5}V_{7.7}$ 、 $Sm_{4.8}Fe_{87.7}V_{7.5}$ を選定し、実験的に合成した結果、これら4つはそれぞれ3-29相 + Sm-rich液相、1-12相 + 3-29相、a-Fe + 1-12相 + 3-29相、a-Fe + 2-17相からなることがわかった。これらの結果をデータセットに組み込み、一反復した結果、 $Sm_{12}Fe_{77}V_{11}$ という低V組成において、1-12相 + 液相が存在しうることが明らかになった。

【希土類フリー磁石】

Data-mining search for crystal structure predicted rare-earth-free permanent magnets (結晶構造予言についてのデータマイニング手法による希土類元素フリー磁石の探索) (A. Vishinaら, Uppsala University, スウェーデン)

希土類元素フリー磁石の探索を目的として、結晶構造予測データベースに対してハイスループット、データマイニング手法を適用した。飽和磁化、結晶磁気異方性、キュリー温度を見た結果、新磁石候補として Ta_3ZnFe_8 、 $AlFe_2$ 、 Co_3Ni_2 、 Fe_3Ge の4つが抽出された。

Synthesis, processing and magnetic properties of Fe16N2 (Fe16N2の合成、磁石化プロセスおよび磁気特性) (I. Dirbaら, TU Darmstadt, ドイツ)

地政学および環境的問題から希土類系磁石を代替する磁石材料の開発が世界的に行われている。しかし、希土類元素フリーで要求磁気特性を満足することは困難なことから、ひとつのアプローチとしてNd-Fe-B磁石とフェライト磁石の間のギャップを埋める材料の探索がある。 a'' -Fe₁₆N₂は希土類元素フリーの磁石材料あるいは半硬質磁性材料の候補材料である。そこで、本研究ではバルク a'' -Fe₁₆N₂の製造方法を検討し、得られた結果から本材料の磁石材料としての可能性を議論した。

a'' -Fe₁₆N₂ナノ微粉の製造は2ステップ法により作製した。すなわち、市販の酸化鉄ナノ微粉をオートクレーブ中、高圧水素下でa-Feに還元した後にアンモニアガスフロー下で窒化処理した。この微粉の飽和磁化 M_s は170 Am²/kg、保磁力 iH_c は2.2 kOeと半硬質磁性であった。この保磁力値は、本材料の異方性磁界 H_a が約10 kOeであり、Nd-Fe-Bの場合と比較して妥当と考えられる。

(Nd-Fe-Bの H_a は75 kOeであり、実際の保磁力はその1/4程度である。) ナノ微粉を室温で一軸プレス成形により圧密化した試料の磁気特性は $M_s = 163$ Am²/kg、 $iH_c = 1.5$ kOeと粉末状態よりも低下した。組織観察によりこの低下は粉末の表面酸化によることがわかった。これらの結果から本材料の保磁力は十分高くはなく、反磁界が小さな状態での使用の可能性を示唆している。また、保磁力改善を目的として、Srフェライトとのナノコンジット磁石を試作した結果、 $M_s = 55$ Am²/kg、 $iH_c = 3.5$ kOeと保磁力が向上した。

Exploring the formation of ordered tetraenaite phase in cryomilled FeNi alloys with small carbon additions (FeNi合金へのC微量添加とクライオミルの組合せによるテトラテナイト規則相 (L10) 合成の試み) (V. R. da Silvaら, Institute for Energy Technology, ノルウェー)

FeNi規則相合金(L1₀構造)は硬質磁気特性を有することが知られていて次世代非希土類系磁石材料の候補であるが、その合成が難しい。規則相を得るための種々の試みがなされていて、PやCの添加が規則化促進へ正の影響を及ぼすことが報告されている。本研究では、Cを微量添加したFeNi合金をクライオミルにより合成し、規則相生成について調査した。

Fe, Ni, Cの各粉末を出発原料に用い、メカニカルアロイイングにより(FeNi)_{100-x}C_x (x = 0, 2.5, 5 at%)合金を得た。さらに液体窒素温度での粉碎(クライオミル)を行った。得られた粉末を石英チューブに封入後、310 °C (規則-不規則遷移温度よりも10 °C低い温度)で1000時間の熱処理を施した。X線回折パターンからは、いずれの試料も不規則相であると判断された。透過電子顕微鏡(TEM)観察の結果、C微量添加試料は無添加試料に比べ欠陥密度が高いことが確認された。C添加が規則化を促進させる可能性が示唆された。磁気特性測定の結果、保磁力はいずれの試料も40 Oe程度であった。規則相の存在については調査継続中である。

Magnetic hardness of Fe₃C-based alloys: A first-principles study (Fe₃C基合金の硬質磁気特性：第一原理計算) (J. Snarski-Adamskiら, Institute of Molecular Physics, ポーランド)

第一原理計算によりFe₃C基合金の結晶磁気異方性を予測した。Hexagonal (六方晶系) およびOrthorhombic (直方晶系)の結晶構造をもつFe₃Cの結晶磁気異方性をFull-potential local-orbital electronic structure code (FPLO、局在基底・全電子計算法)を用いて計算した。Virtual crystal approximation (VCA、仮想結晶近似)を適用し、(Fe_{1-x}Co_x)₃CおよびC単独の場合に加えB~C~Nの範囲でCサイトの電子数を変化させたときの結晶磁気異方性を決定した。その結果、新磁石材料候補が存在することが示唆された。例えば、六方晶系のFe₃Cは0.68 MJ/m³の結晶磁気異方性をもつ。

Fe₂MnSn Heusler alloy based rare-earth-free permanent magnets (Fe₂MnSnホイスラー合金系磁石) (J. Jamiら, Department of Metallurgical Engineering and Materials Science, インド)

広大なホイスラー合金組成群の安定構造を予測し、さらに磁気特性をテイラー化する手段として第一原理計算が理想的である。本研究では、Fe₂MnSnの最安定構造を密度汎関数理論により確認し、さらにその磁気特性を計算した。その結果、強磁性を示すFe₂MnSn六方晶が最も安定なことが確認でき、飽和磁化6.45 mB/f.u. (単位胞あたりの磁気モーメント)、キュリー温度456 °Cと大きな値をもつが、磁気異方性は面内異方性であり磁石としては好ましくないことがわかった。そこで、B, C, H, Nの軽元素をドープした場合について計算した結果、Hを除く元素添加により一軸異方性化の可能性が示された。