

内外BM技術動向

JABM 理事
大同特殊鋼(株)
技術開発研究所 理事
入山 恭彦

2025年1月13~17日の間、米国のニューオリンズにおいて2025 Joint MMM-Intermag Conferenceが開催された。

この会議は、磁気に関する2つの国際会議Conference on Magnetism and Magnetic Materials とIEEE International Magnetism Conferenceの合同会議で、3年に1度開催されている。

硬質磁性材料セッションの発表件数は60件あまりで、材料面から見た内訳はNd-Fe-B系が8件、Sm-Co系5件、Sm-Fe-N系6件、フェライト系5件の他、新磁石材料としてSmFe₁₂ (1-12)系6件、FeNi系7件、その他の希土類フリー系材料13件となっている。

これまでの傾向と比較すると、Nd-Fe-B系以外の希土類磁石材料や希土類フリー系材料の件数が多く、資源リスクに対応すべく余剰な希土類元素の活用や希土類元素自体を含まない新たな磁石材料の開発が世界中で盛んに実施されていることが推察される。

ここでは、硬質磁性材料セッションのアブストラクトの中から筆者の興味を引いた発表内容について紹介する。

【Nd-Fe-B磁石】

Magnetic properties and microstructures of (Nd, Ce)-Fe-B based HDDR magnet powders
(Nd,Ce)-Fe-B基HDDR粉末の磁気特性および微細構造
R. Shimboら, 東北大学・愛知製鋼, 日本

Nd-Fe-B系磁石の需要増加に伴うNd資源の供給不安定化が懸念されている。これを解決する手段として、Nd-Fe-B系磁石におけるNdの一部を余剰な希土類元素であるCeで置換することやCe添加による保磁力低下を抑えるためにGBD（粒界拡散）処理を用いてコア-シェル構造を形成させることが報告されている。しかしながら、HDDR（水素化-不均化-脱水素-再結合）プロセスを用いた異方性Nd-Fe-B粉末へのCe添加についての報告は少ない。

本研究では、Ce添加量を変化させた3つの試料について磁気特性および微細構造を調査した。(Nd_{1-x}Ce_x)_{12.5}Fe_{ba1}B_{6.5}Nb_{0.2} (x=0 (Ce0), x=0.5 (Ce50), x=1 (Ce100)) の組成を有する3つの出発粉末を820℃、30 kPaの水素雰囲気中で3時間熱処理し、その後1 kPaまで1.5時間減圧した（HDDR処理）。得られた各粉末とNd-Cu-Al粉末を混合し、800℃、真空下で1時間GBD処理を施した。GBD後の各粉末の磁気特性は

以下の通りであった（筆者による図からの読み取り値）：
 Ce0: Br=1.28 T (12.8 kG), H_{ci}=1350 kA/m (17.0 kOe),
 Ce50: Br =1.10 T (11.0 kG), H_{ci}=610 kA/m (7.7 kOe),
 Ce100: Br =0.78 T (7.8 kG), H_{ci} =140 kA/m (1.8 kOe)。

Ce0、Ce100とは異なり、Ce50の減磁曲線においてはクニックが見られた。X線回折およびSEM-EDX観察の結果、Ce50についてはHDDR処理後にR₂Fe₁₄B相（Rは希土類元素）とR-rich相に加えて粒界に強磁性のRFe₂相が見出された。また、STEM-EDX観察によって、特にRFe₂相と隣接するR₂Fe₁₄B粒子ではCeが不均一に分布することが示唆された。RFe₂相は、出発原料段階で元々含まれていることに加え、HDDR処理における再結合段階でも生成すると考えられるが、このRFe₂相はR₂Fe₁₄B粒子の磁気的な孤立状態を妨げる結果、保磁力低下を招いている。

上述のR₂Fe₁₄B粒子におけるCeの不均一分布は、HDDRにおける圧力-温度平衡曲線（P-T curve）のNd₂Fe₁₄BとCe₂Fe₁₄Bの相違によって生じているのかもしれない。R₂Fe₁₄B粒子におけるCeの不均一分布はR₂Fe₁₄B粒子内での結晶磁気異方性の不均一性を招いている。以上から、Ce50の減磁曲線におけるクニックは、RFe₂相の存在およびR₂Fe₁₄B粒子におけるCeの不均一分布が原因と考えられる。

Bonded magnets based on melt-spun high entropy alloys of the type (La-Ce-Nd-Pr-Zr)₂Fe₁₄B
(La-Ce-Nd-Pr-Zr)₂Fe₁₄B ハイエントロピー超急冷合金からなるボンド磁石

D. Niarchosら, AMEN New Technologies, ギリシャ

希土類磁石の需要拡大に伴う懸念に対応する手段としてハイエントロピー合金の概念を提案。(La-Ce-Nd-Pr-Zr)₂Fe₁₄Bにおいて種々の組成の合金を超急冷法により作製し、その粉末を用いた射出成形磁石の特性を紹介。

【筆者コメント】

ハイエントロピー合金の定義は、「5種以上の元素をそれぞれが高濃度となるように混合した合金」で、特異な特性を示すとされている。本発表における組成範囲では磁気特性や他の特性について従来材に比べ優れるとは思えないが、ハイエントロピーという語句が目を引きなので参考までに紹介した。

【1-12系磁石】

Achieving high coercivity in post-sinter annealed Cu-doped Sm(Fe,Ti,V)₁₂-based sintered magnets
焼結後アニールを施したCuドーピングSm(Fe,Ti,V)₁₂-基焼結磁石での高保磁力達成

J. Zhangら, NIMS, 日本

SmFe₁₂系化合物は優れた本来的磁気特性をもつが、バルク磁石としていかに硬質磁気特性を発現させるかが課題となっている。最近の研究では0.8-1.0 Tの保磁力を有する焼結磁石が報告されているが、これらの値は未だ異方性磁界の1/10以下である。Cuを添加し1-12主相間にCu-rich粒界相を形成させることにより1.4 Tの保磁力が得られていることから、粒界相制御技術が重要と考えられる。

Nd-Fe-B系焼結磁石では焼結後のアニールが保磁力向上に有効なため、本研究ではCuドーピングの有無の2種類の試料

$\text{Sm}_8\text{Fe}_{77}\text{Ti}_5\text{V}_8\text{Al}_2$ (Cu-free)

$\text{Sm}_8\text{Fe}_{76.5}\text{Ti}_5\text{V}_8\text{Al}_2\text{Cu}_{0.5}$ (Cu-doped)

について焼結後アニール条件が及ぼす磁気特性への影響を調査した。1100°C、1.5時間の焼結プロセス後に500-1100°C、1.5時間のアニールを施した結果、Cu-doped試料では1100°Cアニールにおいて保磁力が0.9 Tから1.48 Tへ大きく向上した。一方、Cu-free試料においては同条件では0.93 Tから1.05 Tへの向上にとどまった（残留磁束密度 B_r はいずれも0.7 T前後）。微細構造観察により、焼結後アニールを施したCu-free試料については強磁性の SmFe_2 相の存在が認められたことに対し、最適アニールを施したCu-doped試料ではそれが認められなかった。また、最適アニールを施したCu-doped試料では主相を困う、厚い連続したSm-rich粒界相が観察され、これが主相間の磁氣的結合を低減させていると考えられる。本研究結果はCu添加の有効性を示すものである。

Bulk magnetic hardening in $\text{Sm}(\text{Fe},\text{V})_{12}$ alloys

バルク $\text{Sm}(\text{Fe},\text{V})_{12}$ 合金の高保磁力化

Y. Xu⁵, Delaware大, USA

2段アニールを行うことにより高保磁力の1-12系鑄造Sm-Fe-V磁石を作製した。 $\text{Sm}_{11.1}\text{Fe}_{75.8}\text{V}_{13.1}$ の組成を有する鑄造合金に対し、まず1段目の775°C、72時間のアニールにより3.6 kOeの保磁力を得た。さらに2段目として825°C、2時間のアニールを施すと1-12系鑄造磁石としては最高記録である6.7 kOeを達成した。

TEM観察の結果、1段目アニール後の試料ではSm-rich相は少なく、粒界三重点に存在していることに対し、2段目アニールを施した試料ではSm-rich相が三重点と粒界に存在していることがわかり、これが高保磁力の理由と考えられる。

本研究結果は、粉末焼結法を用いない安価な鑄造磁石の実用の可能性を示すものである。

Intrinsic hard magnetic properties and thermal stability of a ThMn_{12} -type permanent magnet

ThMn_{12} 型永久磁石の本来的磁気特性と熱安定性

N. Batnyam⁵, Incheon National大, 韓国

Tiの添加は ThMn_{12} 型結晶構造を安定化させることがわかっていて、添加により飽和磁化を低下させてしまうため、 $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Ti})_{12}$ 磁石においては結晶構造を維持しつつTi添加量をいかに低減するかが重要である。本研究では、密度汎関数理論、密度汎関数摂動論、およびモンテカルロシミュレーションを系統的に用いて $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}_{0.5}\text{M}_{0.5}$ (Mは3dまたは3p金属原子)の熱力学安定性および本来的磁気特性について調査した。その結果、MとしてNiとAlを選択したときに ThMn_{12} 型結晶構造を安定化させるだけでなく、飽和磁化および異方性磁界を増大させることが予言された。具体的には、 SmFe_{12} の飽和磁化および異方性磁界がそれぞれ1.6 T, 12.3 MJ/m³、 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ がそれぞれ1.3 T, 10.1 MJ/m³であることに対し、 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ はそれぞれ1.4 T, 16.3 MJ/m³であった。

Enhancing intrinsic permanent magnetic properties of ThMn_{12} -type $\text{Sm}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$ through interstitial B, N, and C elements

B, N, およびCの格子間侵入による ThMn_{12} 型 $\text{Sm}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$ の本来的磁気特性向上

(S. Dorj⁵, Mongolia National大, モンゴル)

ThMn_{12} 型結晶構造を安定化させるためのTi添加は飽和磁化を低下させてしまうため、添加量を極力低減する必要がある。

本研究では密度汎関数理論、密度汎関数摂動論、およびモンテカルロシミュレーションを用いて $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}_{0.5}$ 合金の本来的磁気特性および熱安定性に及ぼすB, N, およびCの格子間侵入の影響について調査した。その結果、いずれの元素侵入においても結晶構造の安定性を維持しつつ、飽和磁化が10%程度まで増大することなど硬質磁気特性を向上させることが予言された。さらに、 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}_{0.5}\text{B}_{0.5}$ および $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ 合金についてはFeの一部をCoで置換することにより硬質磁気特性が向上することも示された。

[Sm-Fe-N系磁石]

Magnetic domain imaging for Sm-Fe-N powder by magnetic force microscopy

磁気力顕微鏡によるSm-Fe-N粉末の磁区観察

平山⁵, 産総研, 日本

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ はポストNd磁石としての高いポテンシャルをもっている。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は粉末粒子径が細かいほど高い保磁力を示すが、粉末粒子径vs保磁力のベースラインは製造方法により異なる。還元拡散法 (RD法) により作製した粉末のベースラインは粉砕法により作製した粉末のそれよりも高いが、これはRD法により作製した粉末は結晶性が高く、粉末表面がスムーズであることに対し、粉砕法では粉砕過程で生じる粉末表面におけるダメージが保磁力を低下させていると考えられる。

本研究では磁気力顕微鏡 (MFM) を用いて、ジェットミル粉砕法およびRD法により作製した粉末の磁区観察を実施した。これらの粉末は樹脂中で9 Tの磁場で配向と着磁を行った。Arミルにより平滑表面を得て、残留磁化状態ではc軸に水平方向および垂直方向の平面を観察した。また、残留磁化状態から-0.7 Tまで磁場を変化させながらの磁区観察も実施した。9 Tで着磁後に残留磁化状態まで戻した試料であっても多磁区状態の粉末が多数観察された。特に5ミクロン以上の粒子でメイズパターンが観察された。磁区幅は約2ミクロンであることから、より良好な硬質磁気特性を示す単磁区状態を得るためには粒子径は2ミクロン以下とすべきことがわかった。

Increase of energy products of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ sintered magnet using novel sintering aid

新規焼結助剤を用いた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 焼結磁石のエネルギー積向上

飯田⁵, 日本特殊陶業・産総研, 日本

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は620°Cで分解するため高温焼結法が適用できない。これまで420°Cの低融点をもつZnを混合し分解温度以下でプレス成形するZnボンド磁石が高密度化と高保磁力化に有効なことが報告されているが、Znと $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の反応により低磁化相

が生成し角形性および最大エネルギー積を低下させることが問題点である。

本研究では、高密度化および高エネルギー積をもつ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 焼結磁石を得るために有望な、低融点のアルカリ土類金属を含む焼結助剤を新たに見出した。市販の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粗粉末を Ar 雰囲気グローブボックス内でジェットミル粉碎を行い、平均粒子径 2-3 ミクロンの低酸素微粉末を得た。焼結助剤として Ba 基の合金を選択し、アーク溶解後に遊星ボールミルにより平均粒子径 2-3 ミクロンまで粉碎した。磁場中配向は室温、2 T の磁場下で行った。混合粉末を 1200 MPa の圧力下、0.5 Pa 以下の真空中で 450°C、2 分の条件で焼結した。DSC により Ba 基合金の融点は 440°C であることが確認された。本助剤を用いることにより相対密度 90.2% を得ることができた。また、高密度化により残留磁束密度 B_r が向上し、角形性の悪化も見られなかった。焼結助剤添加なしの焼結体の最大エネルギー積 170 kJ/m³ に対し、Ba 基焼結助剤添加の焼結体は 195 kJ/m³ であった。

Sm-Fe-N bulk magnets prepared by hot pressing using Zn-coated magnetic powder by electrodeposition

電着により Zn 被覆した粉末を使用しホットプレス成形したバルク Sm-Fe-N 磁石

S. Che⁵, Zhejiang 工大, 中国

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は 620°C で分解するため高温焼結法が適用できない。低融点の Zn をバインダーとする Zn ボンド磁石は高密度化の有効な手段である。最大エネルギー積を高めるためには $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末に混合した Zn 粉末の均一微細分散が望まれるが、粉末混合法ではその状態を得るのは困難である。

本研究では、電着により Zn を表面被覆した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末を試みた。自家製の電着装置により Zn を被覆した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末をホットプレスすることにより Sm-Fe-N/Zn 複合磁石を得た。Zn 被覆量は電着時の電流量により調整でき、Zn 被覆量の増加に伴い複合磁石の保磁力および圧縮強度が向上することが確認された。粉末混合法に比べると本研究における被覆法の方が低 Zn 量でも高保磁力かつ高圧縮強度を示した。これは電着による Zn 被覆法が Zn の分散性に優れ、かつ酸素含有量が低いためと考えられる。Zn を 7.06 wt% 含有する複合磁石の最大エネルギー積は 25.7 MGOe (205 kJ/m³)、保磁力は 5.68 kOe、圧縮強度は 174 MPa であった。

Magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ at low temperature 低温における $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の磁気特性

I. Nlebedim⁵, Ames, USA

Nd-Fe-B は最強磁石だが、キュリー温度 (586 K) およびスピンの再配列 (136 K) の問題があり、その使用温度範囲は 150 K 以上 400 K 以下という制約がある。本研究では典型的な平均粒子径 2-3 ミクロンからなる $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の低温における磁気特性を評価した。295 K から 20 K まで冷却したとき、保磁力は 12 kOe から 30 kOe まで直線的に増加した。実験結果とマイクロマグネティックシミュレーションから、保磁力機構は逆磁区の核生成制御であると考えられる。また、最大エネルギー積は 295 K から 145 K まで冷

却したとき、35 MGOe から 41 MGOe まで増加した。本研究結果により、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の応用分野は室温領域だけでなく、磁気冷凍や天然ガス・水素の液化などの低温領域の可能性を示すものである。

【フェライト系磁石】

Giant coercivity in manganese substituted strontium M-type hexaferrite nanopowders マンガン置換ストロンチウム M 型ヘキサフェライトナノ粉末における巨大保磁力

A. Sassi⁵, Paris-Saclay 大, フランス

クエン酸塩前駆体を使用したゾルゲル法によりマンガン置換ストロンチウム M 型ヘキサフェライト $\text{SrMn}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($1 < x < 6$) ナノ粉末の合成に成功した。沈殿時における pH は 6 とした。得られた粉末は 900°C および 950°C で煅焼した。X 線回折の結果、 $\text{SrMn}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 単相を得るには 950°C の煅焼温度が必要ことがわかった。この温度は Mn を置換しない $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 単相が得られる温度 (800°C) よりも高い。Mn 置換量の増加に伴い飽和磁化は減少した。すなわち、Mn 置換量 $x=0$ のとき 72 Am²/kg であった飽和磁化は、 $x=6$ のとき 32 Am²/kg まで低下した。これは、Mn イオンが Fe の平行スピサイト (2a, 2b, 12k) と置換するためと説明できる。一方、保磁力は Mn 置換量の増加に伴い単調に上昇し、 $x=6$ のときには 1.14 T に達した。Mn 置換量の増加に伴い、粉末粒子径が微細になることが保磁力上昇の理由と考えられる。

Aluminum praseodymium doped M type ferrite for replacing rare earth magnets in EVS motor application

電気自動車モータ用希土類磁石の置換を目的とした Al, Pr 添加 M 型フェライト

D. Sharma⁵, Himachal Pradesh 大, インド

電気自動車の需要拡大に伴い、高価格の希土類磁石を代替する安価な対抗材の検討がなされている。有望な対抗材として M 型 Sr フェライトが挙げられる。

本研究の目的は、 $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($x=0.05-0.20$) を合成し、評価することである。自動燃焼ゾルゲル技術を用いてフェライトナノコンポジットを作製した。この利点は化学的均一性である。X 線回折の結果、高濃度の Pr-Al 組成ではいくつかの不純物が見られたが、ほぼ M 型の単一相となっていた。Al-Pr の添加により格子定数および単位胞は減少した。Al 添加により保磁力は 5500 Oe から 10500 Oe に上昇した。これは粒子径の微細化と結晶磁気異方性の増加による。Pr 添加は磁気特性に微妙な効果を示した；残留磁束密度を 17 emu/g から 23.05 emu/g まで上昇させた。本研究の結果は、M 型ヘキサフェライトへの添加元素制御により硬質磁気特性向上が期待できることを示唆している。

【希土類フリー磁石】

L1₀ FeNi films synthesized through denitridding of reactively sputtered FeNiN

反応性スパッタリングにより作製したFeNiNの脱窒素によるL1₀ FeNi薄膜の合成

W. Beeson⁵, Georgetown大, USA

L1₀ FeNiは大きな飽和磁化と結晶磁気異方性をもち希土類フリー磁石としてのポテンシャルをもっている。しかしながら、規則-不規則遷移温度が低いため、通常の製法では規則相が作製できないのが問題点である。最近、MBEによるエピタキシャル薄膜やFeNiの窒化により合成したFeNiNの脱窒素によりFeNi規則相を合成できることが報告されている。

本研究では、反応性窒化スパッタリングにより、STOおよび熱酸化したSi/SiO₂基板上にFeNiNを合成することを試みた。厚さ20 nmの合成膜はX線回折によりFeNiN単相であることが確認された。本合成膜は非磁性であった。本合成膜は脱窒素後には強磁性となり、1.6 kOeの保磁力が発現した（Si/SiO₂基板の場合）。本結果は実用性のあるL1₀ FeNi合成ルートを示すものである。

Synthesis of Fe₅C₂ nanocrystals with enhanced anisotropy

異方性を高めたナノ結晶Fe₅C₂の合成

P. Joshi⁵, University of Texas at Arlington, USA

Fe₅C₂は単斜晶系結晶構造をもち大きな結晶磁気異方性を有している（1.04 MJ/m³）。本研究では、アスペクト比を2.7に調整することにより異方性磁界が10 kOeを越える異方性Fe₅C₂ナノ結晶を得た。アスペクト比を2.7に調整した試料を磁場配向し、配向方向に対し平行方向および垂直方向に磁気特性を測定した結果、平行方向では725 Oeの保磁力および0.62の角型比（Mr/Ms）を示す一方、垂直方向では670 Oeの保磁力および0.22の角型比であった。また、アスペクト比を1.8あるいは1まで低減した試料では保磁力および異方性磁界が2.7のものより低下した。

A novel ferromagnetic phase Fe₅Cu exhibiting high anisotropy

大きな異方性を示す新規強磁性相Fe₅Cu

H. Abbas⁵, University of Texas at Arlington, USA

化学合成による新規強磁性相Fe₅Cuについて報告した。X線回折によってFe₅Cuは正方晶系結晶構造をもつことがわかった。計算による本結晶の異方性定数は0.42 MJ/m³である。ロッド形状のナノ構造が観察され、形状異方性の付加が利点となる。試料を磁場配向し、配向方向に対し平行方向および垂直方向に磁気特性を測定した結果、平行方向では710 Oeの保磁力および0.68の角型比（Mr/Ms）を示す一方、垂直方向では620 Oeの保磁力および0.24の角型比であった。