

学術論文

液体急冷法を用いた微小永久磁石の作製

Production of microscopic magnet with rapid cooling method

山道 大介^{*1}(学生員), 戸高 孝^{*1}(正員), 榎園 正人^{*1}(正員)

Daisuke YAMAMICHI (Stu Mem.), Takashi TODAKA (Mem.), Masato ENOKIZONO (Mem.)

This paper presents results obtained in development of Nd-Fe-B based micro permanent magnets by using rapid cooling techniques for applications in micro magnetic actuators. The samples are produced by using the spinning method in rotating liquid. Since it is necessary to select suitable coolant as a rotating liquid for the spinning method, we choose a heat treating oil. It has low density, high ignition point and low activation in regard to neodymium. The coolant layer, which is called double layer system is made by water and the heat treating oil. As a result, we were able to make wire that contained neodymium enough. Though the coercive force is small, but thermal-magnetic character showed the existence of Nd₂Fe₁₄B Phase. These samples have the possibility of improving the coercive force by changing the crystal structure through heat treatments.

Keywords: Nd-Fe-B magnet, micro permanent magnet, rapid cooling technique, double layer system.

1 緒言

高エネルギー積を有する希土類系永久磁石が開発され、小型化が要求される家電、電装、OA、FA等の分野、または電気機器の省エネルギー化を達成するための重要な手段として利用されている。これらの希土類系永久磁石材料を近年、マイクロマシンに応用しようという試みがある。現在、マイクロマシンは光学分野、情報通信分野、医療福祉分野、教育・アミューズメント分野など多岐にわたって使用されている。

永久磁石の使われ方としては、単純に定常磁界の発生源として利用されるほか、情報通信分野では永久磁石による自己保持特性が、医療分野では外部磁界によるワイヤレス駆動が多く利用されている[1]。希土類系永久磁石はその磁気特性からするとマイクロマシンに有用な材料であるといえる。本研究では微小（直径0.2mm、長さ2mm）な希土類永久磁石の作成を目的とした。

希土類系永久磁石は大きく2種類に分けられる。ひとつは焼結磁石であり、原料合金を粉砕し、プレス成型、焼結、熱処理、加工、表面処理などの工程をたどり着磁されるものである。焼結タイプの磁石は高性能な磁石が得られる反面、寸法精度が悪く、どうしても後加工が避けられない。そのため非常に小さな磁石を

作製しようとするバルク材からの切り出しとなる。

もうひとつはボンド磁石であり、おおまかには磁粉と樹脂の混合、加熱、射出成型、着磁という工程をとる。ボンド磁石の場合、形状は焼結磁石に比べると自由度があるが、樹脂によって固められているので磁石含有量が焼結磁石に比べると少なく、磁気特性が落ちるのが現状である。

本研究では液体急冷法などを用いて細長い形状の試料を作製し、それを短く切断することによって所望の円柱状磁石形状を得ようと考えた。一般に液体急冷法によって得られた希土類系永久磁石材料は脆いので、粉砕してボンド磁石の材料に用いられている。しかし組成、急冷条件や熱処理の最適化をすることによって、以前に比べ簡単なプロセスで所望とする微小な希土類系永久磁石を得ることができると考えられる。R. Grössinger らによると、ボンド磁石用に粉末にした材料では、もとのリボンに比べ保磁力が低下するという報告もあることから、液体急冷によって得られた材料をそのままの形で利用できることがよいと考えられる[2]。また近年、液体急冷法の一つである単ロール法を用いてNd₂Fe₁₄Bの化学量論比よりもNd量が少ない組成にすることで、Feの含有量を増やすことができ磁化の向上につながっている。この磁粉はナノコンポジット磁石として市販化されており、以前の磁石に比べて耐食性や高温での耐酸化性に優れたものになっている。現在のところ、回転液中紡糸法によりNd-Fe-B系の細

連絡先：山道 大介^{*1}, 〒870-1192 大分市旦那原 700 番地, 大分大学工学部 電気電子工学科
e-mail: v08f1004@mail.cc.oita-u.ac.jp

^{*1}大分大学

線は作製されておらず、この方法によりハード磁性 Nd-Fe-B 系細線が得られれば、Nd-Fe-B 系永久磁石もさらに応用の範囲が広がると期待できる。

2 試料作成及び特性評価

母合金作製にはアーク炉を用い、Ar ガス雰囲気中で原料の溶解を行った。細線作製には回転液中紡糸法を用いた。回転液中紡糸法は、回転するドラムの内壁に遠心力で保持された冷媒中に、ガス圧によりノズル孔から誘導加熱で融解した熔融金属を噴出し、この熔融金属を冷却固化させて非晶質金属細線や結晶質金属細線などを製造する方法である。Fig. 1 に回転液中紡糸法のシステム構成図を示す。回転液中紡糸法での試料作製条件は、ノズル先端孔を 0.3mm、ドラム回転速度 6.15m/s、噴射ガス種は Ar としその圧力は 0.158~0.182MPa とした。島岡や大中らによると円形度の高い細線を得るためには、噴射圧力、回転液表面周速度はいずれも小さいほうが望ましいという報告があることから安定した冷却液層が形成できている低速なドラム速度、そのときに細線ができやすい噴射圧力で作製を行っている[3]。合金を加熱する前にはノズル内に十分に Ar ガスをフローさせて雰囲気置換をして、合金の酸化を抑制するようにしてある。熔融金属の冷却過程は金属の焼入れと考えると次のような行程をとることになる。蒸気膜段階は処理物の表面温度が高いために冷却剤の蒸気圧が非常に高く処理物が蒸気層で覆われた状態で冷却剤が直接処理物と接触できず冷却がゆっくりとした状態である。沸騰段階は蒸気膜が崩壊後、冷却剤が直接に処理物と接触して核沸騰がおこる冷却が最も早い領域である。対流段階は処理物温度が冷却剤の沸点以下に冷却され冷却剤の対流のみで冷却されるため最も冷却の遅い領域である。これらの各段階を制御することにより、より円形断面の細線を得ることが出来ると考えられる。

Table 1 に作製した母合金の組成を示す。Table 1 の試料①は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の化学量論比よりも Nd 量を減らした組成であり、そのことで出来るだけ酸化を防ごうとしたものである。Table 1 で示した母合金を用いての細線作製には冷却液に水を用いたが、①の組成では細線を作製することが出来なかった。その理由として考えられるのは Nd が活性な元素であり、冷却液に用いた水との反応が考えられる。更にこの系の合金は延性・展性が乏しく液相での流動性が無いので、熔融ジェットがノズル先端から冷却液に到達するまでの僅かな距離

で不安定であったり、冷却液中での動圧によりバラバ

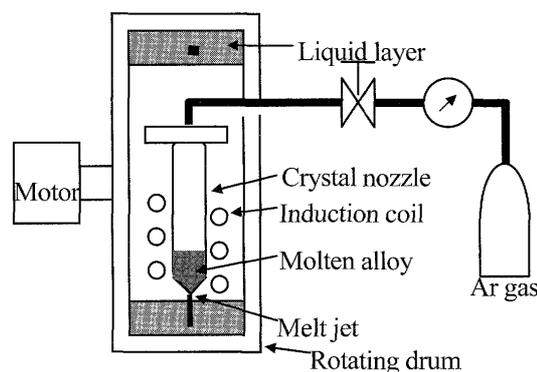


Fig.1 In- rotating-liquid-spinning apparatus.

Table 1 Chemical composition.

(Coolant : water)

sample	Nd[wt%]	Fe[wt%]	B[wt%]	X[wt%]
①	21.00	78.00	1.00	
②	4.00	96.00	1.00	
③	3.54	96.33	0.13	
④	3.00	96.00	1.00	
⑤	2.50	97.40	0.10	
⑥X=Al	5.00	89.81	0.19	5.00

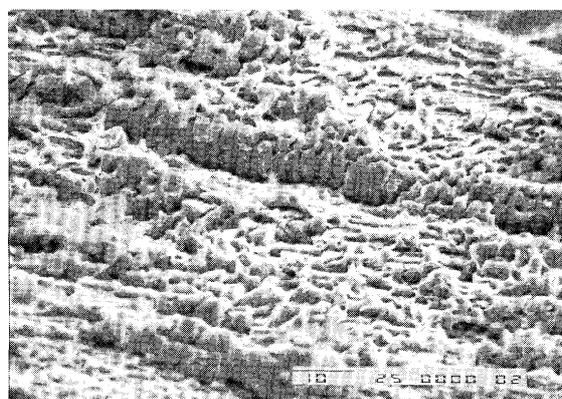


Fig.2 Photo of the breaking surface (sample ⑥).

Table 2 Chemical composition.

Sample	Nd[wt%]	Fe[wt%]	B[wt%]	X[wt%]
⑦	19.00	79.00	2.00	
⑧	19.00	78.50	2.50	
⑨X=Cr	19.00	79.00	1.00	1.00
⑩X=Cr	19.00	78.50	1.00	1.50

(Coolant : double layer with water and oil)

ラになっている可能性がある。②～⑤の母合金は①の結果を踏まえて Nd 添加量を減らしていった結果、細線を作製できた組成である。Nd, Fe, B のみで作製した場合、Nd 量を 4wt%以下添加でのみ細線を作製することができた。⑥は第 4 の元素として Al を 5wt%添加することによって Nd を 5wt%添加することが出来、細線を作製することが出来た。得られた試料は円形細線で、径は 0.296mm、長さ約 40cm である。これら②～⑥の細線には延性があり、その要因は Nd を減らしたことによると思われる。Fig.2 にはサンプル⑥の引っ張り試験による破断面を示すが、ディンプルが確認でき、塑性変形を伴って破断したことが分かる。このことからこの試料は延性破壊を起こしたことが確認できた。

Fig.3 は $\text{Nd}_4\text{Fe}_{96}\text{B}_1$ wt% の試料の磁気特性を VSM により測定したものである。②～⑥で Fe の含有量が多いほうが飽和磁化は高くなったが、保磁力はどれも同じように非常に小さな値を示した。その理由は Nd 量を増やせなかったことにより主相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が形成されていないか、もしくは主相が形成されていたとしてもその量が少ないために、ソフト相とハード相の相互作用が小さかったものと考えられる。市販化されているナノコンポジット磁石での Nd 量は 4.5at%程度であることを考えると、いずれにしても合金組成での Nd 量が少ないので、保磁力増強のためには逆に Nd 量を増やす必要がある[4～6]。

そこで合金の酸化を抑制することを目的として冷却液に日本グリース社製のハイスピードクエンチングオイル No.1017 を用いた。作製条件はノズル先端孔を 0.3mm、ドラム回転速度 6.15m/s、噴射ガス種は Ar としその圧力は 0.158～0.182MPa とした。Table 2 に示す組成がそのときに用いた母合金の組成である。Nd は 19 wt%に固定した。⑨,⑩に関しては Nd の酸化を抑制する目的で Cr を添加した。

まずクエンチングオイルのみを用いて Table 2 の組成で細線作製を試みたが①のときと同様、細線を形成することが出来なかった。クエンチングオイルを用いることで冷却液による溶融ジェットの酸化は抑制されていると思われるが、水に比べると冷却性能が落ちる。そのため溶融金属の凝固点の下流側にシフトすると考えられ、未凝固区間が長くなって液相中で破断して細線が得られなかったものと思われる。

そこで冷却特性を向上させるために冷却液層を水とクエンチングオイルの二層構造にした。クエンチングオイル層の厚さは約 5mm とした。その結果 Table 2

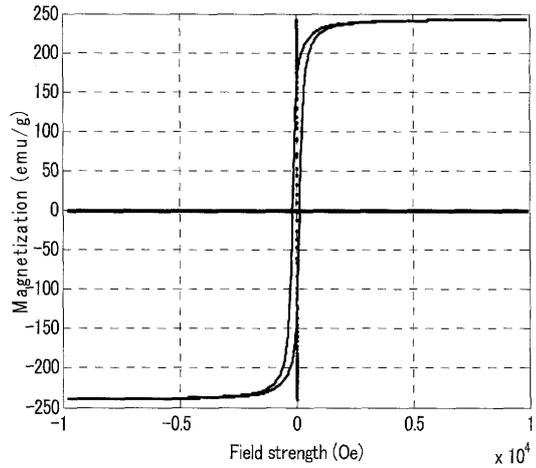


Fig.3 Field intensity versus magnetization of $\text{Nd}_4\text{Fe}_{96}\text{B}_1$ wt% sample.

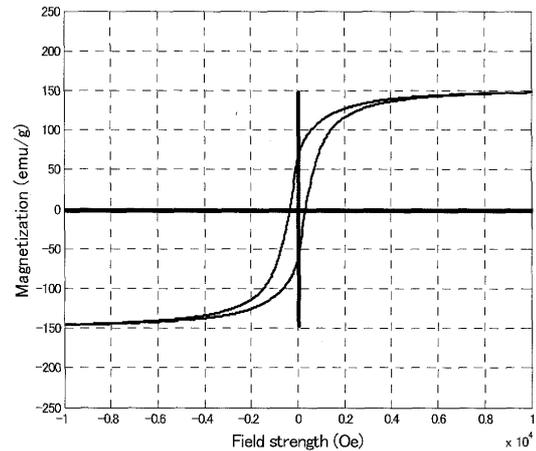


Fig.4 Field intensity versus magnetization of $\text{Nd}_{19}\text{Fe}_{79}\text{B}_2$ wt% sample.

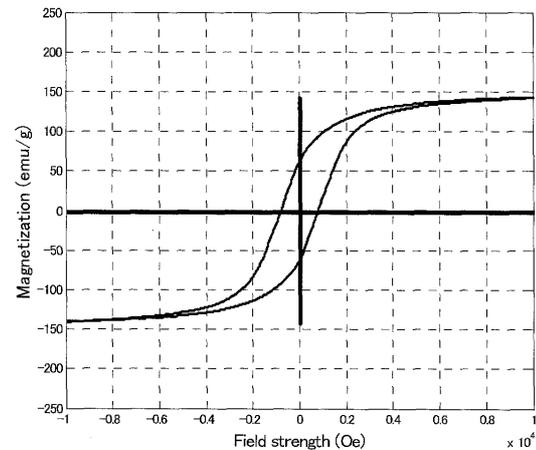


Fig.5 Field intensity versus magnetization of $\text{Nd}_{19}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_{2.5}$ wt% sample.

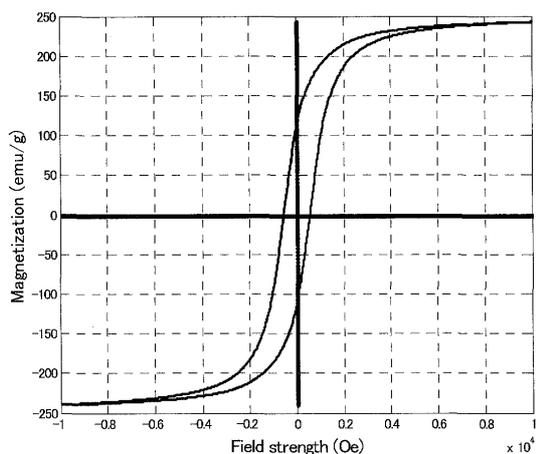


Fig.6 Field intensity versus magnetization of $\text{Nd}_{19}\text{Fe}_{79}\text{B}_1\text{Cr}_1$ wt% sample.

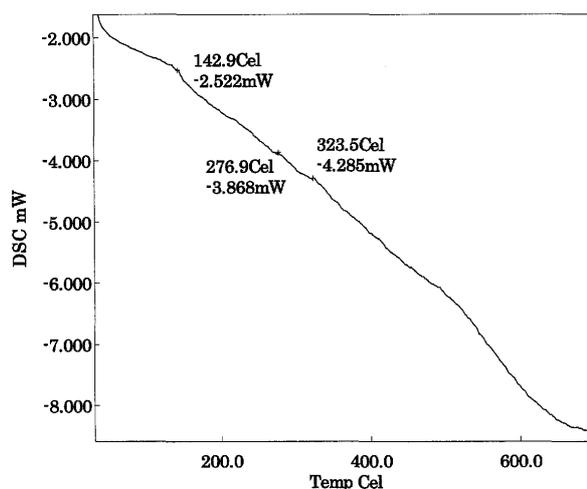


Fig.9 Temperature versus DSC output of $\text{Nd}_{19}\text{Fe}_{79}\text{B}_2$ wt% sample.

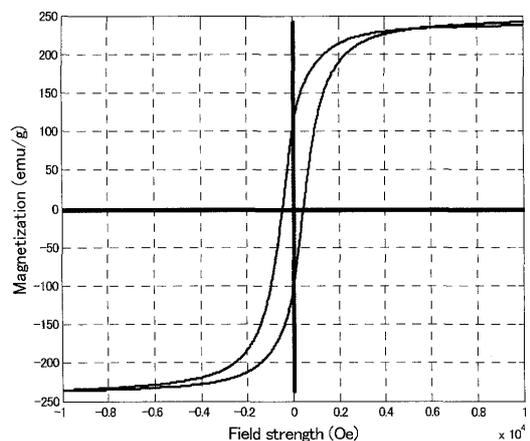


Fig.7 Field intensity versus magnetization of $\text{Nd}_{19}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_1\text{Cr}_{1.5}$ wt% sample.

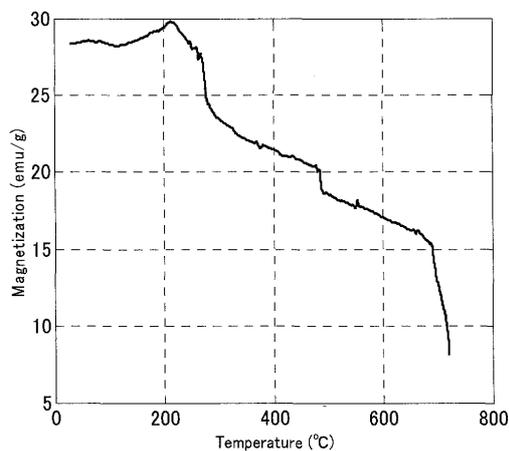


Fig.10 Temperature versus magnetization of $\text{Nd}_{19}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_{2.5}$ wt% sample.

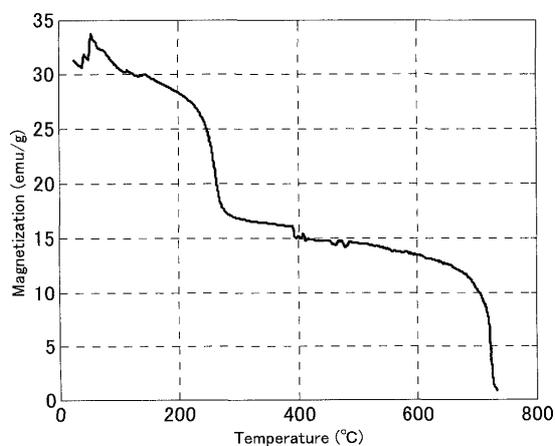


Fig.8 Temperature versus magnetization of $\text{Nd}_{19}\text{Fe}_{79}\text{B}_2$ wt% sample.

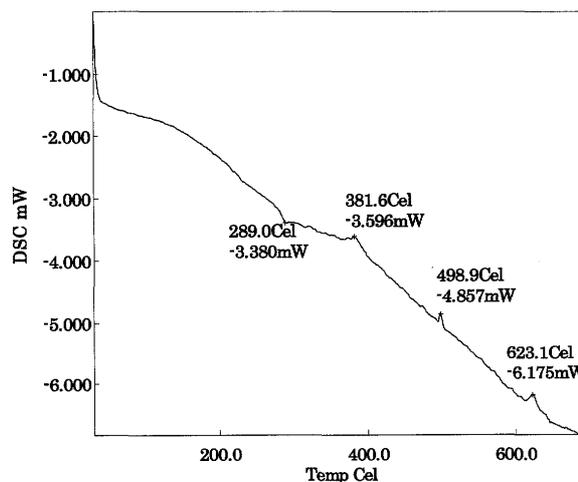


Fig.11 Temperature versus DSC output of $\text{Nd}_{19}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_{2.5}$ wt% sample.

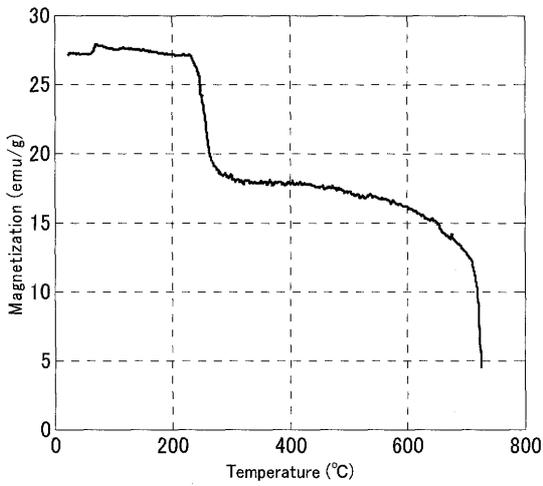


Fig.12 Temperature versus magnetization of $\text{Nd}_{19}\text{Fe}_{79}\text{B}_1\text{Cr}_1$ wt% sample.

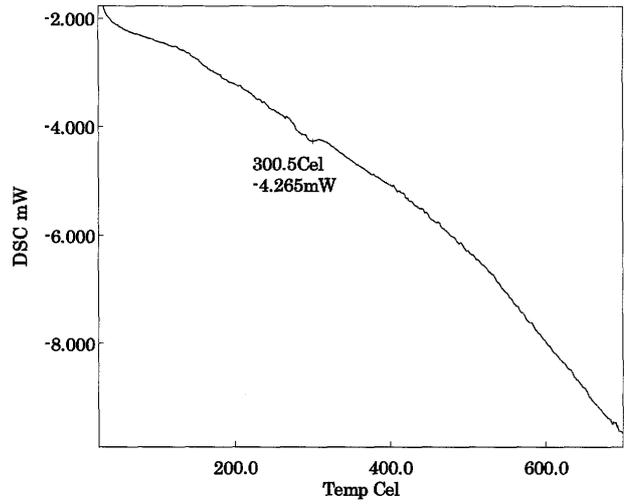


Fig.15 Temperature versus DSC output of $\text{Nd}_{19}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_1\text{Cr}_{1.5}$ wt% sample.

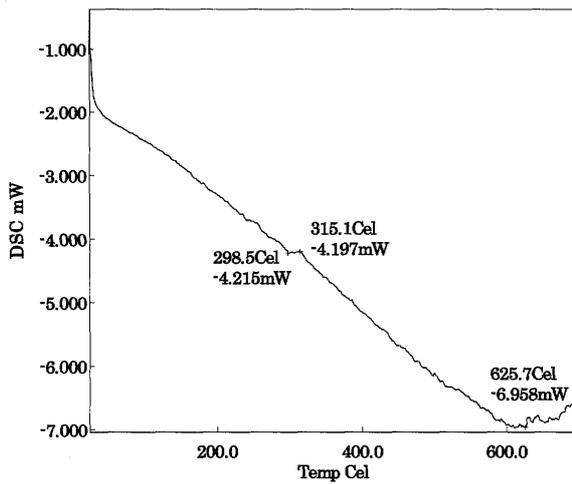


Fig.13 Temperature versus DSC output of $\text{Nd}_{19}\text{Fe}_{79}\text{B}_1\text{Cr}_1$ wt% sample.

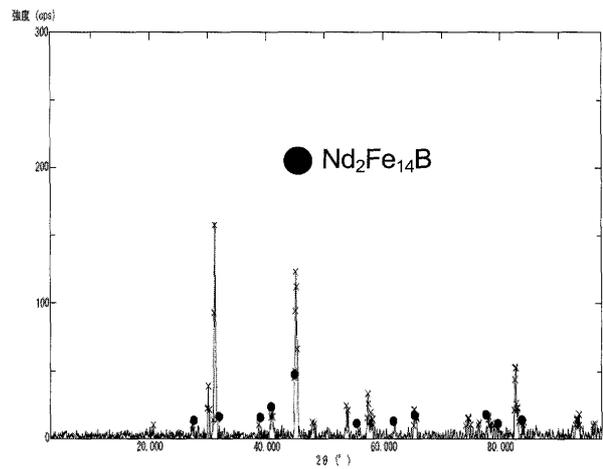


Fig.16 XRD pattern of $\text{Nd}_{19}\text{Fe}_{79}\text{B}_2$ wt% sample.

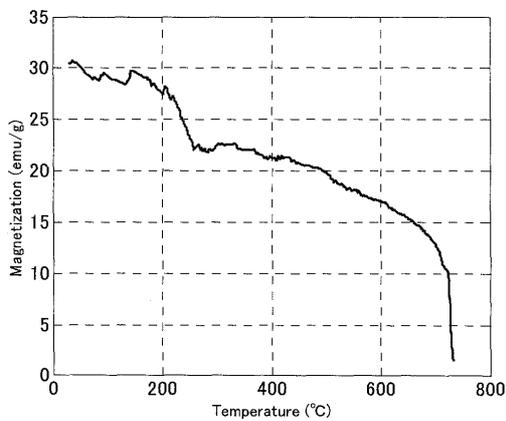


Fig.14 Temperature versus magnetization of $\text{Nd}_{19}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_1\text{Cr}_{1.5}$ wt% sample.

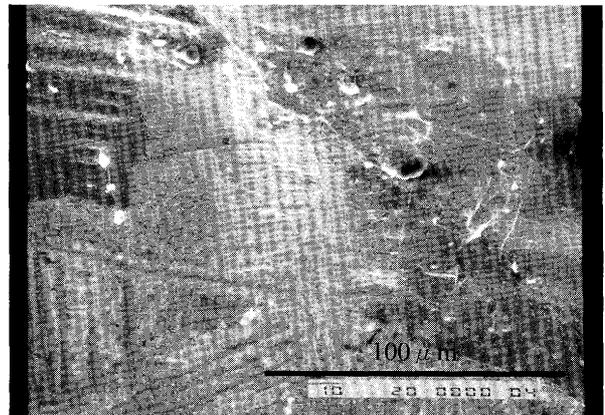


Fig.17 Surface of $\text{Nd}_{19}\text{Fe}_{79}\text{B}_2$ wt% sample

で示された組成での細線作製が可能となった。それらの試料は最長 20cm 程度、長径 0.4mm、短径 0.3mm の扁平形の細線である。

Fig.4~Fig.7 に VSM により測定した磁気特性を示す。Nd₁₉Fe₇₉B₂ wt%, Nd₁₉Fe_{78.5}B_{2.5} wt% の磁気特性を見ると B を 0.5wt% 増やすと保磁力の向上が見られた。また Cr を添加した試料では、添加していない試料に比べ磁化が高い値を示している。これは Cr が Nd の酸化抑制に効果があるものと思われる。

Fig.8~Fig.15 に熱-磁気特性を VSM と DSC によってそれぞれ測定した結果を示す。VSM による熱-磁気特性では 300°C 付近と 700°C 付近で 2 度にわたる磁化の減少が確認でき、主相の Nd₂Fe₁₄B と α-Fe を確認することが出来た。DSC でも 300°C 付近と 700°C 付近に微小な変化を見ることが出来、それらの存在を確認することが出来る。

Fig.16 には Nd₁₉Fe₇₉B₂wt% の XRD 回折パターンを示している。図のように主相である Nd₂Fe₁₄B 相の存在を確認することが出来た。しかし微結晶材料やアモルファスに見られるようなブロードなシグナルはみられず、Fig.17 の SEM 像からも分かるように、結晶が成長して粒界構造をとっていることが分かる。結晶粒が大きいために、交換相互作用がはたらかず、ハード磁性としての保磁力が得られなかったものと思われる。

4 結言

本研究では回転液中紡糸法を用いて Nd-Fe-B 系ハード磁性細線の作製を試みた。Nd が活性な元素であることから、冷却液に水を用いた場合には酸化によりワイヤーの作成が困難であったため、ハード磁性を発現させるのに十分な Nd を添加することが出来なかった。

合金の酸化を抑制するためにクエンチングオイルを使用し、クエンチングオイルのみでは冷却能が悪いので、水とクエンチングオイルを二層構造にすることで、ハード磁性を得るに十分な Nd を添加した細線を作製することが可能となった。冷却液層を二層構造で作成した試料の熱-磁気特性や XRD 回折パターンから主相である Nd₂Fe₁₄B を確認することはできたが、ハード磁性としての保磁力は得られなかった。その原因のひとつに結晶粒径が大きいことが挙げられる。ハード磁性としての保磁力を得るためには粒径を小さくし、ハード相とソフト相の交換相互作用をはたらかせる必要がある。本報告では詳細に検討していなかったが、

そのためには、B の添加量を変化させ、アモルファス生成能の高い系にする必要がある。但し、回転液中紡糸法は同じ液体急冷法である単ロール法に比べ、試料を作成できる条件が狭いことから、他の元素の添加も検討する必要がある。さらに冷却液の検討も行い、冷却行程の制御を行う必要がある。これらの作製条件の検討を行うことにより回転液中紡糸法で Nd-Fe-B 系のハード磁性細線を得られると考えられる。

(2008 年 10 月 23 日受付, 2008 年 12 月 25 日再受付)

参考文献

- [1] 本田崇, マイクロマシンの中で活躍する永久磁石, 電気学会誌, Vol.124, No.11, pp.703-706, 2004.
- [2] R. Grössinger, G. Hilscher, H. Kirchmayr, H. Sassik, R. Starnat, G. Wiesinger, Investigation of the magnetic properties of Nd-Fe-B based hard magnetic materials, physica B, pp.307-311, 1985.
- [3] 島田三義, 大中逸雄, 回転液中紡糸法における SN-37 mass% Pb 合金細線の断面形状変化, 日本金属学会誌, No.60, Vol.4, pp.420 - 426, 1996.
- [4] 石井倫太郎, 三次敏夫, 金清裕和, 広沢哲, Fe-B/Nd₂Fe₁₄B 系ナノコンポジット磁石の高保磁力化に及ぼす Cr 添加の影響, 粉体および粉末冶金誌, Vol.53, No.7, pp.579-583, 2006.
- [5] 広沢哲, 高保磁力ナノコンポジット磁石の開発日本金属学会誌, Vol.74, No.4, pp.378-382, 2004.
- [6] 本間基文, 杉本諭, 磁性材料入門 ハード磁性材料Ⅲ, 日本応用磁気学会誌, Vol.25, No.12, pp.1625-1640, 2001.