研 究

磁石粉末の磁場中配向

楨田 顕, 高木 繁

住友特殊金属(株)研究開発センタ, 〒618-0013 大阪府三島郡島本町江川 2-15-17.

Magnetic Alignment of Permanent Magnet Powder

Ken Makita and Shigeru Takaki

Research & Development Center, Sumitomo Special Metals Co., Ltd., 2-15-17 Egawa Shimamoto-cho Mishima-gun, Osaka 618-0013.

Received April 12, 2002

SYNOPSIS

The alignment of magnet powder such as Nd-Fe-B and Sr-ferrite under applied magnetic field was investigated. Initial magnetization curves of the unfixed powder showed sudden increase of magnetization at a field named H_{rot} which can be related to the beginning of rotation of the easy axis towards the applied field. Although the coercive force of Nd-Fe-B powder had changed by the substitution of Nd by Dy, the value of H_{rot} remained stable. When the volume proportion of powder capsulated in a sample holder had increased, the rotation was suppressed and the magnetization decreased. Nd-Fe-B powder formed many stable columns which are parallel to the applied field. The diameter of the columns are about few hundred microns. Inside the columns, magnet powder formed small chains aligned parallel to the applied field. Based on the model experiment where the powder particles are simulated by small magnets, the process of alignment was classified to three steps: technical magnetization; rotation/movement; alignment.

KEY WORDS

Nd-Fe-B, Sr-ferrite, alignment, coercive force, magnetic dipole moment

1 はじめに

異方性焼結磁石の製造には、磁石粉末原料に磁場を加えながら成形する磁場中成形とよばれる工程がある。磁場中成形では金型の空洞部(キャビティー)に磁場を発生するための電磁石を備えた特殊な粉末プレス装置(磁場プレス)を使用する。磁場中成形は通常つぎの4つの一連の動作からなっている: ①金型の空洞部に磁石粉末を供給する; ②供給された磁石粉末に磁場を加えて配向する; ③配向させた磁石粉末に圧力を加えて成形する; ④成形で得られたグリーンを金型からとり出す。これらのうち②の磁場中配向過程は、「一軸異方性を持つ単結晶粒子の集合体に外部から磁場を印加して個々の粒子の磁化容易軸の方向を磁場の方向に平行にそろえる操作」と定義することができる¹⁾。磁場は通常③の加圧が終了するまで加え続ける。

磁場中配向, および成形によってえられたグリーンは焼結工程をへて真密度に近いフルデンス磁石となる。このような工程で製造される異方性焼結磁石の代表的なものにはNd-Fe-B系、

Sm-Co系、フェライト系などがある。また、HDDR法による異方性磁粉をつかったNd-Fe-B系異方性ボンド磁石、あるいはSm-Fe-N系異方性ボンド磁石などの製造においても磁場中成形がおこなわれている。

磁場中成形は異方性磁石の結晶配向度を決定する重要な工程であるため、配向度を高めるための工夫を加えたさまざまな磁場中成形技術が提案されている²⁻⁴⁾。また、磁場中成形時の磁石粉末粒子の挙動を計算機シミュレーションで解析することもここらみられている⁵⁻⁹⁾。しかし、磁石粉末の磁場中での挙動そのものを実証的に解析した研究は、定量的な測定の困難さもあってあまりみあたらない¹⁰⁾。

われわれは、磁石粉末の配向挙動を解析するひとつのこころみとして試料振動型磁力計(Vibrating Sample Magnetometer: VSM)による磁石粉末の初期磁化曲線の測定をおこなった。その結果、低磁場における磁石粉末の技術磁化過程や、保磁力と配向挙動との関係などについて新たな知見が得られたので報

告する。また、磁場中での磁石粉末の形態についても述べる。

2 初期磁化曲線による配向挙動の解析

Nd-Fe-B系焼結磁石の原料粉末の個々の粒子は大部分を占めるNd₂Fe₁₄B主相の単結晶とわずかなNd-rich相からなっている。前者は室温で強磁性を示し、しかも結晶磁気異方性が極めて大きい。この性質を利用して粉末の初期磁化曲線から原料粉末の配向挙動の解析をこころみた。

2.1 実験方法

初期磁化曲線を測定する試料粉末としてTable 1に示した2種類の粉末を用意した。いずれも参考文献と同様の方法によって作製された焼結磁石用の乾燥原料粉末である。次に、内寸がφ2.5×8mmの亚克力酸樹脂製のフタ付き試料ホルダーに、Nd-Fe-B磁石粉末の場合は30mg、Srフェライト磁石粉末の場合は20mgだけ挿入し、下記のa.～c.の3種類の方法で調製した。

a. 試料とともにパラフィンを適量挿入し、フタをした後、ドライヤーで試料ホルダー全体を加熱してパラフィンを溶融させ、試料とよくなじませる。次に、試料ホルダーの8mm方向を重力に対して水平に保つとともに、同方向に平行に1MA/mの磁場を印加して試料粉末を配向させながら自然冷却し、パラフィンを固化させる。最後に、試料に交流減衰磁場を加えて脱磁する。

b. a. と全く同様の方法で、ただし磁場を印加せずに試料をパラフィンで固定する。

c. パラフィンは使用せずに、試料のみを固定しないフリーな状態で封入する。

初期磁化曲線の測定には東英工業製の試料振動型磁力計VSM-1を使用した。最大印加磁場は1.26MA/m、ゼロ磁場から最大磁場までの掃引時間は10minとした。反磁場の補正は、a. の試料の配向方向に磁場を印加したときの初期磁化曲線の磁化の立ち上がり部分の微分透磁率が無限大になるように反磁場係数 N を調整し、そのときの N の値を全ての初期磁化曲線に適用した。採用した値は、Nd-Fe-B粉末では $N=0.11$ 、Srフェライト粉末では $N=0.20$ であった。また、a. の試料では磁場強度5.2MA/mのパルス磁場で着磁した後の減磁曲線も測定し、固有保磁力 H_J を求めた。

2.2 粉末固定試料の初期磁化曲線

Fig.1に、Nd-Fe-B粉末の配向試料a.について、試料の配向

方向と、測定時に印加する外部磁場とのなす角度を変えて測定した初期磁化曲線を示す。角度がゼロの曲線と90°の曲線はそれぞれ磁化容易軸方向、および磁化困難軸方向の磁化曲線に相当する。角度が15°以下の曲線では、磁化の立ち上がり部分はほとんど y 軸と重なっている。これは、試料粉末粒子内での磁壁の移動が極めて容易であることを示唆している。また、これらの磁化曲線は、単結晶試料の磁化曲線に比べると磁気飽和に至る部分が丸くなっているのが特徴的である。試料a. は配向時に磁気履歴を受けていることに注意する必要があるが、上に述べた初期磁化曲線の特徴は熱消磁状態のNd-Fe-B焼結磁石のそれと共通している。印加磁場の方向が容易軸から離れるにつれて、その方向に磁化することが次第に困難になる。これは、Nd-Fe-B粉末の持つ強い結晶磁気異方性により、パラフィンで固定された粒子の持つ磁気モーメントの向きを印加磁場の方向に容易に回転できないことを示す。また、Fig.1のなかに比較のためにランダム試料b.の磁化曲線も合わせてプロットしているが、この曲線のゼロ点に近い部分は試料a. の配向方向に対して60°の角度に外部磁場を印加して測定した磁化曲線とほぼ一致している。

2.3 フリーな試料の初期磁化曲線

Fig.1 Initial magnetization curves of Nd-Fe-B powder a): fixed under magnetic field (solid), and b): fixed without magnetic field (dotted). Angles between the alignment field and the measurement field are indicated.

Table 1 Properties of permanent magnet powder investigated.

	Average diameter (μ m)	Intrinsic density (Mg/m ³)	Saturation magnetization (T)	Intrinsic coercivity (kA/m)	Reference No.
Nd-Fe-B	3.0	7.5	1.35	56	3
Sr ferrite	0.75	5.0	0.41	102	11

次に、ランダムに固定した試料b.と、フリーな状態の試料c.の初期磁化曲線を比較した結果をFig.2に示す。ゼロ点付近での試料c.の磁化曲線はb.のそれと重なっているが、印加磁場が約12 kA/mを越えると磁化が急激に増加し始める。これは、固定試料と異なり自由に回転できる試料粉末がその磁化容易軸の向きを外部磁場の方向にそろえようとするためである。すなわち、試料c.の磁化曲線は磁石粉末の磁場中配向挙動を反映している。いいかえれば、試料c.の磁化が固定試料b.と一致している間は、試料粉末の回転、つまり磁場配向が全く進行していないと解釈することができる。そこで、本論文ではフリーな状態の試料c.の磁化が急激に増加し始めるときの外部磁場の大きさを粉末の回転(rotation)が始まる磁場と見なし H_{rot} と定義する。ところで、 H_{rot} のような磁化の変曲点が表れることへの別の解釈として、VSMにおいて粉末試料を固定しないことによる測定上の不具合ではないかという懸念がある。しかし、試料振動を伴わないBHトレーサーで測定した初期磁化曲線においてもFig.2と同等な値の H_{rot} が観察されており、VSMによる測定結果は信頼するに足るものと考えられる。

Srフェライト粉末で同様の測定をおこなった結果をFig.3に示す。Nd-Fe-Bに比べて飽和磁化が低く、結晶磁気異方性が小さいことを除けばFig.1, Fig.2の初期磁化曲線と似た傾向を示している。ただし、容易軸方向に測定した試料a.の磁化の立ち上がりはグラフのy軸と重ならない。これは、Srフェライトの粉末が単磁区粒子となっており、磁化反転に要する外部磁場が大きいことを示唆している。しかし、いったん磁化反転してしまえば磁化は一気に進み、磁化曲線は角張っている。フリーな状態の試料c.の H_{rot} の値は試料a.の磁化反転が起こる磁場の値よりもやや大きく、粉末の回転は磁化反転が起こった後で開始すると考えられる。

2.4 固有保磁力および充填率の影響

田口らは、Srフェライト粉末の磁氣的凝集が配向を妨げるとし、粉碎歪みの導入により粉末の保磁力、および粉末の動作点での磁束密度を低下させることにより配向度を高めることができると述べている¹²⁾。Nd-Fe-B粉末の保磁力は焼結磁石のそれと比べて極めて低いが、それでもNdの一部をDy等の重希土類で置換した組成系では粉末の固有保磁力が200 kA/mを越えることがあり、配向への影響が懸念される。そこで、このような保磁力の高いNd-Fe-B粉末の磁気特性を測定し、 H_J と H_{rot} との関係を求めた。平均粒径がTable 1のNd-Fe-B粉末と同等であり、かつ、保磁力が80~210 kA/mの範囲にある4種類のNd-Fe-B粉末の初期磁化曲線を測定した結果、粒子の回転が始まる外部磁場の値 H_{rot} は 14 ± 4 kA/mの範囲にあり、保磁力が高いからといって粉末同士が磁氣的に凝集して配向しにくくなるといった傾向は見られなかった。これは、Nd-Fe-B系の粉末の多くが多磁区構造をしており、低い磁場でも磁壁移動により容易に技術磁化することができるためと考えられる。

さて、Fig.2で示したNd-Fe-B粉末の試料c.の充填率はたかだか10 vol%程度で、粉末がかなりフリーに動ける状態にある。一方、実際のNd-Fe-B焼結磁石の磁場中成形においてはその倍以上の高い充填率で金型中に充填された状態の原料粉末に対して磁場が印加される。そこで、配向挙動に対する粉末の充填率の影響について調べるため、Nd-Fe-B粉末の試料c.の作製においてサンプルホルダーに挿入する試料の重量を変えて充填率を13~40 vol%の範囲で変化させたときの初期磁化曲線を測定した。Fig.4にその結果を示す。充填率が高くなるにつれて磁化の立ち上がりが緩やかになり、 H_{rot} を示す変曲点も不鮮明になる。特に、充填率が40 vol%の曲線の磁化は他に比べて極めて低くなる。これは、充填率が高くなることで粉末どうしの接触により磁場中での回転が妨げられた結果であると考えられる。類似の現象がバインダーによって粉末の回転が拘束されたNd-Fe-B粉末の造粒粉においても観察さ

Fig.2 Initial magnetization curves of Nd-Fe-B powder b): fixed without magnetic field, and c): unfixed. H_{rot} indicates the magnetic field where the powder starts to rotate.

Fig.3 Initial magnetization curves of Sr-ferrite powder. Symbols are the same as that in Figs.1 and 2.

Fig. 4 Initial magnetization curves of Nd-Fe-B powder capsulated in a sample holder. Volume fractions of powder are indicated.

Fig. 5 A photograph of columns made of Nd-Fe-B magnet powder sustained in a homogeneous magnetic field of 0.80 MA/m produced by an electromagnet. The powder was enclosed in a glass case. Polarities of the pole pieces are indicated.

中で回転を拘束されていたある大きさを持つ領域に含まれる粒子が拘束にうち勝つだけのトルクを与えられて一斉に配向したことを示唆している。この領域の大きさは、磁化曲線の段差の大きさから見てたかだか数 vol% であると推測される。これだけの大きさを持つ段差は高充填率の試料にのみ観察される。Nd-Fe-B 粉末中の磁壁移動は容易であることから、この段差の原因が磁壁移動にともなうバルクハウゼンノイズであるとは考えにくい。Fig. 4 の結果から、Nd-Fe-B 原料粉末を 1.26 MA/m までの静磁界中で磁場配向する場合に配向度を大きく低下させないためには、充填率を 40 vol% よりも小さくする必要があることがわかった。

3 磁場配向した磁石粉末の形態

この章では、磁場中で配向させた磁石粉末のとり形態を観察した結果について述べる。

少量の Nd-Fe-B 粉末をガラスびんに挿入して電磁石のつく

る均一な磁場中に置くと、Fig. 5 の写真で示すように磁場と平行方向に長く伸びた複数の柱状の粉末の束が形成される。束の太さはほぼ一定で、磁場を印加したままでガラスびんに振動を加えると、互いに平行に並んだ束どうしの間に反発力のはたらいていて束どうしは決して近づかないことがわかる。また、あらかじめ束に垂直になるように紙片などを挿入しておき磁場を印加すると、紙片を引き抜くのに大きな力を要することから、束を形成する粉末間には磁場と平行な方向に引力がはたらいていることがわかる。

次に、Sm-Fe-N 粉末の磁場中配向時の形態を観察した Kobayashi ら¹⁹⁾の方法にならって、Nd-Fe-B 粉末をエポキシ樹脂と混合し、0.8 MA/m の磁場を印加しながら樹脂を固化させた試料を作製した。エポキシ樹脂には 2 液混合型のものを使用した。試料中の粉末の充填率は 5 vol% とした。得られた試料の印加磁場に平行、および垂直な面を研磨して光学顕微鏡で観察した結果をそれぞれ Fig. 6, Fig. 7 に示す。これらの断面写真には Fig. 5 で見られたものと同様な粉末の束が形成されて

Fig. 6 Cross section of aligned Nd-Fe-B powder fixed with epoxy resin. Magnetic field of 0.80 MA/m was applied to the horizontal direction.

Fig.7 Cross section of aligned Nd-Fe-B powder fixed with epoxy resin. Magnetic field of 0.80 MA/m was applied perpendicular to the faces of photos.

Applied field	no field	10 kA / m	100 kA / m	400 kA / m	800 kA / m
15 pieces					
30 pieces					

Fig.8 Magnetic alignment of demagnetized Nd-Fe-B sintered magnet rings. Magnetic field was applied to the horizontal direction.

いることがわかる。束の太さは数100 μm 程度で、束どうしは互いに自分の太さ程度の距離をへだてて存在している。Fig.6b)の高倍率の写真で見ると、束の内部では個々の粉末粒子が磁場に平行な方向に鎖状に連なっていることがわかる。また、束の内部の粉末の分布は均一ではなく、磁場の方向に平行なすき間が多く見られる。

ところで、液体中に強磁性体微粒子を分散させた磁性流体においても微粒子が磁場中で鎖状に配列することが知られており、その挙動は磁気双極子間の引力と斥力で説明することができると考えられている¹⁵⁾。すなわち、外部磁場の方向に平行な磁気モーメントを持つ2個の粒子が、磁場方向に平行な同一直線上に存在する場合は互いに引き合うために鎖の形成にあずかり、また、磁場方向に垂直な同一面上に存在する場合は互いに反発しあって束どうしの反発力の原因になる。

上に述べた挙動を小磁石を使ったモデル実験で再現してみ

よう。実験には、外径2.4mm、内径1.0mm、高さ1.0mmの、径方向に異方性を持つ未着磁状態のNd-Fe-B焼結磁石を用いた。磁石の上面には磁化容易軸に平行になるような線をマーキングした。非磁性材料でできた15×16mmの大きさの容器を電磁石の磁極間に水平に設置し、内部に上記の磁石を15個ないし30個ならべた。次に、容器の15mm方向に平行に静磁場を印加して磁場強度をゆっくりと増加させたときの内部の磁石の動きをFig.8に示す。磁場を印加する前はランダムな方向を向いていた小磁石は、磁場強度10kA/mにおいてはやくも磁化容易軸の向きを磁場方向にそろえ始めている。この10kA/mという磁場の値は前節で述べたNd-Fe-B粉末の回転がはじまる磁場 H_{rot} に相当する。Fig.8の印加磁場10kA/mのときの写真をよく見ると、磁石の数が15個の場合は回転がスムーズに起こっているのに対して、30個の方は磁場の方向に充分にそろっていない磁石が見受けられる。これは、Fig.4で見られた

Fig.9 Sequential process in magnetic alignment of magnet powder.

粉末の充填率の違いをよく再現している。次に、鎖状の配列の形成について見ると、外部磁場 10kA/m では回転の進行と同時に鎖が形成されており、鎖の太さは磁石数 15 個の場合は 1 個分、30 個の場合は 2 個分となっている。15 個の磁石は磁場を 100kA/m に増加したときに 2 本の鎖が集まって 2 個分の太さの鎖を形成している。この状況は磁場を 800kA/m に増加するまで変化しない。ちなみに、磁場強度 800kA/m において 15 個の磁石の細い方の鎖を太い方に指で近づけようとしても反発してできなかった。したがって、このモデル系では鎖の太さは 2 本で安定していると考えられる。また、2 個分の太さの鎖をよく観察すると、磁石は隣の列の鎖を形成している磁石と磁石の間に割り込むような位置に必ず存在していることがわかる。これは理にかなったことで、このような位置でとなりの鎖に近づくときに最もエネルギーのロスが少ないことが磁気双極子モーメント間のエネルギーの計算からわかっている¹⁰⁾。しかし、Fig.6, Fig.7 に見られたような数 100 μ m 太さの束がなぜ安定して存在するのかについてはいまのところ明解な説明が得られておらず、今後の研究課題である。

4 ま と め

本研究では、磁石粉末の磁場中配向挙動を明らかにするために、配向した粉末の初期磁化曲線の測定と形態観察をおこなった。配向過程について得られた知見をまとめて Fig.9 に示す。配向の第一段階は粉末の技術磁化過程であり、Nd-Fe-B 粉末では磁壁移動、Sr フェライト粉末では磁化反転によって

粉末粒子は回転を伴わずにほぼ外部磁場の方向に磁化された単磁区粒子となる。Nd-Fe-B 粉末においては、粉末の保磁力の大きさはこの段階の支配要因とはならない。第二段階では、単磁区化した粒子がトルクを受けて回転を始めると同時に鎖状に並び始める。第三段階では、鎖の中の粒子の磁化容易軸の向きの整列が進み、完全配向に近づく。第二、第三段階では磁場強度や粉末の充填率が支配要因となる。

謝 辞

有益な助言をいただいた住友特殊金属(株)の星島順、久村剛之の両氏、ならびに実験をサポートしていただいた同社の能見正夫、大森元生の両氏に感謝いたします。

文 献

- 1) この定義にあてはまらない磁場中配向として、面内異方性を持つ粉末を回転磁場を使って配向する方法が例えば、W.Qun, Z.Zhi-gang, L.Wei, X.K.Sun, Y.C.Chuang and F.R.de Boer: "Rotation alignment for measuring easy-plane magnetic anisotropy", J. Magn. Magn. Mat., 109(1992)59-63. に提案されている。
- 2) M.Sagawa and H.Nagata: "Novel Processing Technology for Permanent Magnets", IEEE Trans. Mag., 29(1993)2747-2751.
- 3) Y.Kaneko and N.Ishigaki: "Recent Developments of High-Performance NEOMAX Magnets", J. Mater. Eng. Performance, 3(1994)228-233.

- 4) M.Takahashi, K.Uchida, F.Taniguchi and T.Mikamaoto: "High performance Nd-Fe-B sintered magnets made by the wet process", J. Appl. Phys., **83**(1998)6402-6404.
- 5) 小寺秀俊, 小野山歩, 島進: "粒子モデルによる圧粉成形時の粒子配向と圧粉体の磁気特性", 粉体および粉末冶金, **42**(1995)645-650.
- 6) 小寺秀俊, 北原治倫, 島進: "非円形粒子モデルを用いた磁場中成形時の異形粒子挙動", 粉体および粉末冶金, **42**(1995)1019-1026.
- 7) 相澤龍彦: "粉末成形・粉末冶金プロセス解析のための粉粒体モデル開発とその応用", 粉体および粉末冶金, **43**(1996)1159-1164.
- 8) 野上裕, 近藤修, 高橋渉, 遠藤政治: "個別要素法を用いた磁界中プレス成形時の粒子挙動解析", 粉体粉末冶金協会平成11年秋季大会講演概要集, 吹田, (1999)106.
- 9) H.Kitahara, H.Kotera and S.Shima: "3-D Particulate Modeling for Simulation of Compaction in Magnetic Field", IEEE Trans. Magn., **36**(2000)1519-1522.
- 10) 栗原史和, 小寺秀俊, 島進: "Nd-Fe-B粉末の磁場中挙動観察", 粉体粉末冶金協会平成12年秋季大会講演概要集, 大津, (2000)124.
- 11) 細川誠一, 豊田幸夫, 山下治, 沖本邦郎: "Srフェライトの配向度に及ぼす粉碎粒度と成形磁界の影響", 粉体および粉末冶金, **45**(1998)77-81.
- 12) 田口仁, 武石卓, 諏訪建一郎: "フェライト磁石の高性能化に関する研究", 粉体および粉末冶金, **44**(1997)3-10.
- 13) 榎田顕, 西郷恒和, 能見正夫, 山下治: "スプレー造粒粉によるNd-Fe-B磁石の新しい成形技術", ニューセラミックス, **11**(1998)13-17.
- 14) K.Kobayashi, Xiao-lei Rao, J.M.D.Coey and D.Givord: "Susceptibility and magnetization processes in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powders", J. Appl. Phys., **80**(1996)6385-6390.
- 15) P.C.Scholten: "HOW MAGNETIC CAN A MAGNETIC FLUID BE?", J. Magn. Magn. Mat., **39**(1983)99-106.
- 16) A.T.Skjeltorp: "Ordering phenomena of particles dispersed in magnetic fluids", J. Appl. Phys., **57**(1985)3285-3290.