

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：17501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560843

研究課題名(和文)回転液中紡糸法を用いた細線状永久磁石製造法の開発

研究課題名(英文)Development of manufacturing method of permanent magnet wires by using in-rotating liquid spinning process

研究代表者

戸高 孝(TODAKA, TAKASHI)

大分大学・工学部・教授

研究者番号：50163994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：主にNdFeB系合金の再検討並びに希土類を含まない組成(MnBi)での細線磁石作製実験を行った。冷却液の温度を3℃まで変化させたところ、ドラムの回転数が6.8～7.3m/sで細線が作製できたが、保磁力は500 Oe程度であった。第4元素としては結晶粒の成長を抑制するため、2～6wt%Tiを添加した。Tiを添加すると保磁力は1.3倍程度上昇し、650℃1時間の熱処理で最適化したが目標値には達しなかった。非鉄系のMnBiについては、単ロール法でまず薄帯化し、条件の抽出を行った。薄帯化した試料では、5 kOe以上の保磁力が得られ、文献等と同等な特性を示したが、ワイヤーは脆く軟磁気特性を示した。

研究成果の概要(英文)：We mainly investigated NdFeB alloy wires again and newly tried to produce a MnBi permanent magnet wire, which does not include ferromagnetic elements. In this study, we controlled the coolant temperature as lower as possible and the rotational speed of drum. Also we examined possibility to inhibit crystal growth process by adding the 4th element. We successfully produced a NdFeB wire when the revolution speed of drum was 6.8-7.3 m/s at 3 degrees of the coolant temperature. However its coercive force was around 500 Oe. We also selected Ti (2-6wt%) as the 4th element and the coercive force was improved about 1.3 times, however the coercive force after heat-treatment (650 degrees for 1 hour) had not reached our object value.

As for the MnBi permanent magnet wire, we made a ribbon firstly. The coercive force of the ribbon was over 5 kOe, which was in good agreement with references. The produced MnBi wire was very fragile and the magnetic property was soft.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード：微小永久磁石 回転液中紡糸法 液体急冷 保磁力 ネオジウム磁石 ナノコンポジット磁石 レアースプリー 飽和磁化

## 1. 研究開始当初の背景

医療福祉分野で実用化されているカテーテル（医療用に用いられる中空の柔らかい管）誘導用の微小永久磁石は、現在 NdFeB 系焼結磁石からの削り出しで作製されている。しかしながら、一般に希土類永久磁石は原料合金を粉末化することによって単磁区粒子を得て、その粒子を磁場中で焼結することでバルク化し、強い磁気異方生や高い残留磁化特性を得ているため、寸法精度が悪くなり後加工が一般に行われている。このため、加工コストが増し、高価になるという欠点がある。本研究では少ないプロセスで容易に高性能な微小永久磁石を作製する技術を構築する。

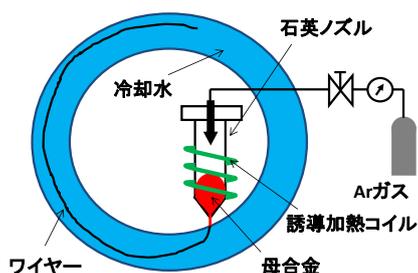
## 2. 研究の目的

本研究では、少ない加工プロセスで容易に作製できる製造法を開発することを目的として、高性能磁気特性が期待できるナノコンポジット磁石を回転液中紡糸法により細線化し、所望の長さに切断することで微小永久磁石の開発を行う。希土類（ネオジム）系磁石の急冷速度の向上や酸化を避けるための添加剤を検討するとともに、ネオジムの使用量の削減や、希土類を用いない金属合金系磁石で生体適合性の優れた材料についても細線化を検討する。

## 3. 研究の方法

NdFeB ナノコンポジット磁石組成母合金を用いた微小永久磁石の製造法の確立を目指す。課題としては、回転液中紡糸法での急冷速度の向上とネオジムの酸化を極力抑えることが挙げられる。急冷速度に関しては、回転液中紡糸法試料作製時のノズル径を 0.3mm から 0.1mm まで変化させ急冷速度を変化させてその影響を明らかにする。また、ノズルの先端形状の改良やノズルの先端加熱機構の付加を行う。さらに、液温を極力下げるとともに、ドラムの回転数を最適化する。

ネオジムの酸化防止に関しては、酸化防止材（妨錆剤）を冷却媒体に投与し、焼入油や水で多層構造化し、さらに液温の制御機構を付加する。またドラム内の雰囲気制御（アルゴンや窒素ガス使用）を行う。



回転液中紡糸法

既存の永久磁石の中では NdFeB 系ナノコンポジット磁石が、現在最も有力であるが、レアアースフリーは国家戦略的に重要な技術開発事項となっており、希土類を使わない金属系で所望の特性を出すことが将来的には重要となってくる。したがって、磁石合金の細線化も並行して研究を行う。

## 4. 研究成果

### (1) NdFeB 系

回転液中紡糸法の急冷速度に関しては、回転液中紡糸法試料作製時のノズル径を 0.3mm から 0.1mm まで変化させ急冷速度を変化させてその影響を明らかにした。ノズル径 0.1mm で作製した試料では主相が安定して観測され、磁気特性も向上した。また SEM で観察した結果では細かい結晶粒となっていた。

ネオジムの酸化防止に関しては、酸化防止材（妨錆剤）を冷却媒体に投与し、焼入れ油や水で多層構造化し、さらに液温の制御機構を付加した。またドラム内の雰囲気制御（アルゴンや窒素ガス使用）を行った。妨錆剤の濃度を 0.75% とした水溶液を用いることで、ネオジムを 15at% 程度含んだ母合金で細線化が可能となった。水とハイスピードクエンチオイルの二層構造も細線化には有効であったが、ネオジム 10at% 程度までが限界であった。

作製試料の熱処理条件と保磁力の関連を検討した結果、600 度 2 時間の条件が最適であることを明らかにした。保磁力向上の添加剤として Cr, Al の第 4 元素の添加を検討したところ 1wt% 以下の添加によって保磁力の僅かな向上が得られたが、飽和磁化が添加量に比例して減少し、機械的には脆くなった。また、Ti を 2-6wt% 添加した試料では、保磁力は 1.3 倍程度上昇した。保磁力を 650°C 1 時間の熱処理で最適化したのが最大でも 8000e 程度で目標値には達しなかった。

### (2) SmCo 系

回転液中紡糸法による SmCo5 と Sm2Co17 の微小永久磁石の作製および測定を行った。NdFeB 系と同様に、回転液中紡糸法での試料作製時に使用するノズル径を 0.3mm から 0.1mm まで変化させ急冷速度を変化させたところ、急冷速度が最も速くなるノズル径 0.1mm で作製した試料での主相が安定しており、磁気特性も向上した。SmCo 系の細線磁石は、妨錆剤の濃度を 0.75% とした水溶液を用いて、ドラムの回転速度が 250-280rpm 程度、噴射圧 0.18-0.34MPa で作製可能であるが、表面には X 線回折の結果、酸化物である Sm2O3 の相が多く析出し酸化の影響を受けていた。

SmCo5 サンプルは飽和磁化が 10-30 emu/g と小さく、保磁力は急冷段階で 400-5000e 程度であった。文献にある熱処理を 3 種類行っ

たが、磁気特性の改善は得られなかった。今後、最適な熱処理条件の検討を行う予定であるが、Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> 相の共折変態が 800°C 辺りにあり徐冷すると Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> 相が出現し逆磁区の核生成サイトになり保磁力の低下に繋がるということが知られており容易ではない。

一方 Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> サンプルの保磁力は同様に 400-5000e 程度であったが、飽和磁化は 50-70emu/g 程度と倍以上あった。保磁力の向上のために、Cu (0.15wt%) と Fe (0.06wt%) を添加したところ、保磁力は僅かに増えたものの、飽和磁化が低下した。原因としては、添加元素量のバランスの問題と考えている。本試料は熱処理により、飽和磁化と保磁力が向上した。

### (3) その他の組成

飽和磁化は小さいが保磁力の大きな MnBi 系での細線磁石作製実験を行った。文献に報告のある単ロール法でまず薄帯化し、条件の抽出を行った。薄帯化した試料では、5 kOe 以上の保磁力が得られ、文献と同等な特性を示した。回転液中紡糸法による細線化にも成功したが、非常に脆く、VSM での測定では軟磁気特性を示した。今後熱処理により、薄帯と同等な特性が得られるかを検討する予定である。その他の組成の磁石についても検討を行ったが、薄帯化や細線化には成功していない。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

- (1) Takashi Todaka, Subaru Matsumula, Masato Enokizono, Magnetic Properties and Heat-treatment Conditions of Permanent Magnet Wires Produced by Spinning Method in Rotating Liquid, Journal of the Japan Society of Applied Electromagnetics and Mechanics, Vol. 21, No. 4, pp. 45-48, (Reviewed), 2013.
- (2) Daisuke Imamura, Takashi Todaka, Masato Enokizono, Fe-Mn-Si/6.5wt%Si-Fe Bilayer Ribbons produced by using Melt Spinning Technique, Material Science Forum, Vol. 721, pp. 53-58, (Reviewed), 2012.
- (3) Takashi Todaka, Masato Enokizono, Improvement of Magnetic Properties of Fe-Mn-Si Based Ferromagnetic Shape Memory Ribbons with Heat-Treatment under Tensile Stress, Journal of the Japan Society of Applied Electromagnetics and Mechanics, Vol. 20, No. 2, pp. 174-179, (Reviewed), 2012.
- (4) Yasushi Nakahata, Bartosz Borkowski, Hiroyasu Shimoji, Koji Yamada, Takashi Todaka, Masato Enokizono, Precise Measurement of Magnetization Characteristics in High Pulsed Field,

Journal of Applied Physics, Vol. 111, No. 7, 07A712 (1-3), (Reviewed), 2012.

- (5) 戸高孝, 山道大介, 松村昂, 榎園正人, 回転液中紡糸法による細線磁石の作製と高保磁力化の検討, 日本 AEM 学会誌, Vol. 20, No. 1, pp. 53-58, 査読有, 2012.
- (6) 山道大介, 戸高孝, 榎園正人, 回転液中紡糸法により作製した Nd-Fe-B 細線の保持力改善, 日本 AEM 学会誌, Vol. 19, No. 2, pp. 243-248, 査読有, 2011.
- (7) Yasushi Nakahata, Takashi Todaka and Masato Enokizono, Magnetization Process Simulation of Nd-Fe-B Magnets Taking the Demagnetization Phenomenon Into Account, IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 47, No. 5, pp. 1102-1105, (Reviewed), 2011.
- (8) Takashi Todaka, Daisuke Yamamichi, and Masato Enokizono, Measurements of Magnetic Properties of, Fe-Mn-Cr-Si-Sm-B Ferromagnetic Shape Memory Ribbons depending on Stress and Temperature, Material Science Forum Vol. 670, pp. 122-130, (Reviewed), 2011.
- (9) 山道大介, 戸高孝, 榎園正人, 回転液中紡糸法を用いた Nd-Fe-B 細線の作製と保磁力の改善, 日本磁気学会誌 Vol. 35, No. 2, pp. 47-51, 査読有, 2011.

[学会発表] (計 23 件)

- (1) 岡健介, 戸高孝, 榎園正人, 液体急冷法による Nd-Fe-B 系永久磁石の作製及び磁気特性評価, 第 66 回電気関係学会九州支部連合大会, 熊本大学, 熊本市, 2013 年 9 月 24 日
- (2) 内村剛章, 戸高孝, 榎園正人, 3 次元 VMSW 法を用いた希土類永久磁石の着磁解析, 第 66 回電気関係学会九州支部連合大会, 熊本大学, 熊本市, 2013 年 9 月 24 日
- (3) 佐光伸浩, 戸高孝, 榎園正人, Fe 基強磁性/形状記憶二層薄帯の特性, 第 66 回電気関係学会九州支部連合大会, 熊本大学, 熊本市, 2013 年 9 月 24 日
- (4) 武藤寛明, 戸高孝, 榎園正人, Fe-Cr-Ni-Si-Co-Mn 形状記憶薄帯の磁気特性および形状記憶特性, 第 66 回電気関係学会九州支部連合大会, 熊本大学, 熊本市, 2013 年 9 月 24 日
- (5) 武藤寛明, 戸高孝, 榎園正人, Fe-Cr-Ni-Si-Co-Mn 合金の磁気特性及び形状記憶特性の測定, 磁気学会学術講演会, 北海道大学, 札幌, 2013 年 9 月 4 日
- (6) 佐光伸浩, 戸高孝, 榎園正人, 液体急冷法により作製した Fe 基強磁性/形状記憶二層薄帯, 磁気学会学術講演会, 北海道大学, 札幌, 2013 年 9 月 4 日
- (7) 岡健介, 戸高孝, 榎園正人, 回転液中紡糸法による Nd-Fe-B 細線の作製及び磁

- 気特性評価, 磁気学会学術講演会, 北海道大学, 札幌, 2013年9月3日
- (8) Kensuke Oka, Takashi Todaka, Masato Enokizono, SA2 Magnetic Properties of Melt-Spun (Nd,Ce)-Fe-B Ribbons, The 15th Korea- Japan Joint Symposium on the Applied Electromagnetics, 成均館大学校, Suwon, Korea, 2013年2月2日
- (9) Yu Ninomiya, Takashi Todaka, Masato Enokizono, Ferromagnetic/shape memory bilayer composite ribbons produced by liquid quenching method, International Conference on Asian Union of magnetic Societies, 奈良県新公会堂, 奈良市, 2012年10月4日
- (10) Kensuke Oka, Takashi Todaka, Masato Enokizono, Magnetic Properties of Melt-Spun Nd-Ce-Fe-B Ribbons, International Conference on Asian Union of magnetic Societies, 奈良県新公会堂, 奈良市, 2012年10月2日
- (11) Subaru Matsumura, Takashi Todaka, Masato Enokizono, Permanent magnet wires produced by spinning technique in rotating liquid, International Conference on Asian Union of magnetic Societies, 奈良県新公会堂, 奈良市, 2012年10月2日
- (12) 岡健介, 戸高孝, 榎園正人, Nd-Ce-Fe-B系急冷薄帯磁石の磁気特性, 第65回電気関係学会九州支部連合大会, 長崎大学文教キャンパス, 長崎市, 2012年9月25日
- (13) 松村昂, 戸高孝, 榎園正人, 回転液中紡糸法により作製したNd-Fe-B細線の磁気特性測定, 第65回電気関係学会九州支部連合大会, 長崎大学文教キャンパス, 長崎市, 2012年9月24日
- (14) 二宮悠, 戸高孝, 榎園正人, 強磁性/形状記憶二層薄帯の液体急冷法による作製, 第65回電気関係学会九州支部連合大会, 長崎大学文教キャンパス, 長崎市, 2012年9月24日
- (15) Yasushi Nakahata, Bartosz Borkowski, Hiroyasu Shimoji, Koji Yamada, Takashi Todaka, Masato Enokizono, Comparison of Distributions of Magnetic Flux Density over Various Permanent Magnets, REPM12, The 22nd International Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications, Nagasaki Brick Hall, Nagasaki, 2012年9月4日
- (16) Yasushi Nakahata, Bartosz Borkowski, Hiroyasu Shimoji, Koji Yamada, Takashi Todaka, Masato Enokizono, Study on Improvement of Coercive Force in Sintered Nd-Fe-B Magnets using Heat Treatment, REPM12, The 22nd International Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications, Nagasaki Brick Hall, Nagasaki, 2012年9月3日
- (17) Takashi Todaka, Subaru Matsumura, Masato Enokizono, Oita University, Magnetic Properties and Heat-treatment Conditions of Permanent Magnet Wires Produced by Spinning Method In Rotating Liquid, APSAEM 2012, Asian-Pacific Symposium on Applied Electromagnetics and Mechanics, Majestic Hotel Saigon, Ho Chi Minh, Vietnam, 2012年7月26日
- (18) Subaru Matsumura, Takashi Todaka, Masato Enokizono, Nd-Fe-B and Sm-Co permanent magnet wires produced by using spinning technique in rotating liquid, The 14th Korea-Japan Joint Symposium on the Applied Electromagnetics, Chosun University, Gwangju, Korea, 2012年2月11日
- (19) 中畑和, B. Borkowski, 下地広泰, 山田興治, 戸高孝, 榎園正人, 熱処理によるNd-Fe-B系焼結磁石の保磁力改善の検討, 第35回日本磁気学会学術講演会 朱鷺メッセ:新潟コンベンションセンター, 新潟市, 2011年9月28日
- (20) 松村昂, 戸高孝, 榎園正人, 回転液中紡糸法によるSm-Co細線の作製及び磁気特性の検討, 第35回日本磁気学会学術講演会 朱鷺メッセ:新潟コンベンションセンター, 新潟市, 2011年9月28日
- (21) Yasushi Nakahata, Takashi Todaka, Masato Enokizono, Magnetization Simulation of Permanent Magnets by using Three-dimensional VMSW Method Taking Demagnetization Process into Account, 18th International Conference on the Computation of Electromagnetic Fields, Sydney Convention and Exhibition Centre, Sydney, Australia, 2011年7月15日
- (22) 戸高孝, 山道大介, 松村昂, 榎園正人, 回転液中紡糸法による細線磁石の作製と高保磁力化の検討, 第23回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム 愛知県産業労働センター, 名古屋市, 2011年5月18日
- (23) Bartosz Borkowski, Yasushi Nakahata, Koji Yamada, Takashi Todaka, Masato Enokizono, Attenuation and reconstruction of signals in high pulsed fields NdFeB magnets characterization, International Magnetics Conference, Taipei International Convention Center, Taipei, 2011年4月28日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

戸高 孝 (TODAKA TAKASHI)

研究者番号 : 50163994