低希土類ボンド磁石用鉄基ハード磁性材料 の磁石特性

(1:12 系窒素侵入型化合物および $\text{Fe}_3\text{B-Nd}$)

非会員 広 沢 哲 (住友特殊金属)

非会員 榎 田 顕 (住友特殊金属)

非会員 金 清 裕 和 (住友特殊金属)

非会員 梅 本 実 (豊橋技科大)

Magnetic Properties of Iron-Based Materials (1:12:N-type Compounds and $\text{Fe}_3\text{B-Nd}$) for Low Rare-Earth Bonded Magnets

Satoshi Hirosawa, Non-member, Ken Makita, Non-member, Yoshikazu Kanekiyo, Non-member, (Sumitomo Special Metals Company, Limited), Minoru Umemoto, Non-member (Technical University of Toyohashi)

Hard magnetic properties of nitrogen interstitially-modified $\text{NdM}_x\text{Fe}_{12-x}\text{N}_y$ compounds and Fe_3B -based ultra-fine crystalline Nd-Fe-Co-T-B alloys of low Nd content of 3~5 at. % are studied. The nitrogen-modified compounds have been prepared via the rapid solidification route and the mechanical alloying route both followed by gas nitrogeneration using N_2 . The Fe_3B -based materials have been prepared by means of rapid solidification and crystallization heat treatment. The latter materials appear promising as the base material for high-remanence, easy-to-magnetize bonded magnets with small temperature coefficients of the remanence. A typical magnetic properties of compaction isotropic bonded magnets produced from this material are $B_r=0.80$ T, $H_{ci}=350$ kA/m and $(BH)_{\max}=60.5$ kJ/m³.

キーワード：希土類ボンド磁石, Fe_3B , ThMn_{12} 系窒素侵入型化合物

1. ま え が き

最近、希土類ボンド磁石の市場が著しい成長を見ている。なかでも、急冷凝固 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系の伸びが著しい。 $\text{Sm}(\text{Co-Fe-Cu-Zr})_{8.5}$ 系の異方性ボンド磁石のほうが、磁石特性的にはエネルギー積の点でも温度依存性の点でも $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系より優れているのにもかかわらず、後者が受け入れられている背景には、原料資源面でNdのほうがSmより、FeのほうがCoよりも低価格であり、最終的にはコストで優位に立つとの期待があると考えられる。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系の問題点は、耐食性確保のための表面コーティングが原料コスト面

での優位性を食いつぶしている点と、異方性磁性粉末がまだ工業化されていない点であろう。

他方、ハード磁気特性を有するより低希土類の鉄基化合物は、原料コストの点でも、更には耐食性の点でも、ボンド磁石の原料として優れた可能性をもっている。最近、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物に匹敵する高い磁化をもつ、侵入型元素により調整された (interstitially modified) 希土類・鉄化合物が発見され、ボンド磁石への応用に対する期待が高まっている。その代表例は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ⁽¹⁾ である。更に、ごく最近 $\text{NdFe}_{12-x}\text{M}_x\text{N}_y$ が磁石化を検討するに値する高い磁化と磁気異方性を有することが報告された⁽²⁾。Mはこの物質の結晶構

造 (TnMn₁₂型) を安定化させるための Ti などの元素である。後者は、希土類として Nd (および Pr) が使えること、および希土類と鉄族遷移金属との組成比が、現在知られているハード磁性を示す希土類・鉄金属間化合物の中で最も小さい、すなわち最も低コストの材料となる可能性を有することにより、注目に値する。

更に、希土類濃度が低いハード磁性材料が、Coehoorn らにより提案されている⁽³⁾。この材料は、Nd₄Fe₇₇B₁₉近傍の組成を持ち、急冷凝固により得られたアモルファス合金中に、熱処理により Fe₃B 相を非平衡的に晶出させることにより作られる。保磁力は、第 2 相として、これもこの組成範囲では非平衡的にしか存在し得ない、Nd₂Fe₁₄B 相により発現すると考えられている。等方性であるにもかかわらず、残留磁化対飽和磁化の比率が極めて高く、1.3 T の残留磁束密度 (B_r) が得られる。しかし、固有保磁力 (H_{ci}) が 240 kA/m (3 kOe) 程度と低いため、実用化はされていない。

著者は、これらの低希土類・鉄系ハード磁性材料に保磁力を発現させ、ボンド磁石原料としての可能性を検討することを目的として、NdFe_{12-x}M_x系化合物 (以下、1:12 系化合物) の微結晶組織を、急冷凝固とメカニカルアロイング (MA) とにより作製し、その後窒化して 1:12 系の窒素侵入型化合物を作製した。M は Ti, V, Mo の 3 種を検討した。また、Fe₃B 基磁石の H_{ci} の向上を、種々の元素添加による結晶粒の微細化により行った。添加元素としては、Co, Al, Si, Cu, Ga, Ag, Au を検討した。以下に、これらの低希土類鉄基化合物の微視的組織と磁気特性について述べる。なお、MA の実験結果については、既にほかで詳細を発表している⁽⁴⁾、ここでは結果の一部を述べ、急冷凝固の場合と比較するにとどめる。

2. 実験方法

原料金属は、純度 99.8% の Nd, 99.9% の電解鉄、99.5% の B, および Ti, V, Mo を用いた。急冷凝固はメルトスピニングの手法により行った。MA は、95 rpm で回転するステンレス鋼製ボールミルを用いて、Ar 雰囲気中で行った。

NdFe_{12-x}M_x の化学式において、(M, x) = (Ti, 1), (V, 2), (Mo, 1), (Mo, 2) を急冷凝固と MA により作製した。MA した物質、および急冷凝固したものの一部を Ar ガス中で加熱し、1:12 相を結晶化させた。その後、1 気圧の窒素ガス気流中で 1~2 時間窒化さ

表 1 Fe₃B 基磁石薄帯の組成と磁気特性
Table 1. Composition and magnetic properties of (Nd, Dy)_xFe_{81.5-x-y-z}Co_yGa_zB_{18.5} magnets.

Composition (at. %)	H_{ci} (MA/m)	B_r (T)	$(BH)_{max}$ (KJ/m ³)	H_k (MA/m)
Nd ₅ Fe _{78.5} B _{18.5}	0.19	1.31	108.4	0.084
Nd ₄ Fe _{77.5} B _{18.5}	0.26	1.23	113.4	0.080
Nd ₃ Fe _{76.5} B _{18.5}	0.30	1.05	83.7	0.073
Nd ₃ Fe _{71.5} Co ₅ B _{18.5}	0.33	1.02	90.3	0.080
Nd ₃ Fe _{70.5} Co ₅ Cu ₁ B _{18.5}	0.35	1.09	104.3	0.087
Nd ₃ Fe _{70.5} Co ₅ Ga ₁ B _{18.5}	0.34	1.18	121.0	0.100
Nd ₃ Dy ₂ Fe _{76.5} B _{18.5}	0.41	0.96	80.2	0.072
Nd ₃ Dy ₂ Fe _{70.5} Co ₅ Ga ₁ B _{18.5}	0.48	0.98	108.1	0.107

せた。その際、急冷凝固した薄帯は粒度 5~10 μm に微粉砕した後、窒化処理を行った。

(Nd, Dy)_xFe_{81.5-x-y-z}Co_yGa_zB_{18.5} 急冷凝固薄帯を、表 1 の組成に作製した。更に Nd₅FeCo₅Ti₁B_{18.5} を同様に作製した。ここで、T = Al, Si, Cu, Ga, Ag, Au である。結晶化熱処理を、Ar 雰囲気中で 870~950 K の温度範囲において行った。一部の試料は、平均粒度約 150 μm に粉砕した後、約 2 重量% のエポキシ樹脂と混合・固化してボンド磁石とし、磁気特性を閉磁路型 B-H 曲線測定装置により測定した。成形は圧縮成形で行い、圧力は約 590 MPa (6 t/cm²) であった。得られたボンド磁石は約 6.0 Mg/m³ の密度を有した。

薄帯、および粉末の磁気特性は、振動試料型磁力計 (VSM) により測定した。結晶組織は、粉末 X 線回折、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて調べた。

3. 実験結果

<3・1> 1:12 系窒素侵入型化合物 NdFe₁₁Ti は 1,300 K 付近で安定な高温相であるので、急冷凝固法により高温相をクエンチするための凝固条件を、溶湯温度 (T_M) とロールスピード (V_s) を変化させることにより見いだした。ロールは、Cr めっきした Cu ロールを用いた。図 1 に T_M - V_s 平面状での 1:12 相の生成範囲を記す。ここで、1:7 は TbCu₇型の不規則相である。ロール速度が遅く溶湯温度が低いときに 1:12 が生成するが、 α -Fe も生成する。ほぼ単相の ThMn₁₂型 NdFe₁₁Ti は、1:12 と 1:7 の境界線近くの凝固条件で得られた。 $V_s=10.4$ m/s, $T_M=1,373$ K で得た薄帯断面を、ナイタルで軽く腐食した後 SEM で観察することにより、1:12 相の結晶粒径は約 200 nm であることがわかった。

$V_s=10.4$ m/s, $T_M=1,373$ K で得た NdFe₁₁Ti 急冷凝固薄帯を微粉砕し、673 K で 7.2 k・s 窒化処理し

図 1 NdTiFe₁₁における急冷条件と生成相
Fig. 1. Dependence of phase types formed in rapidly solidified NdTiFe₁₁ alloys on the temperature of the melt and on the circumferential velocity of wheel.

表 2 ThMn₁₂型窒素侵入化合物の組成，
製造工程，磁気特性

Table 2. Composition, process and magnetic properties of nitrogen interstitially modified ThMn₁₂-type NdM_xFe_{12-x}N_y compounds. RS stands for rapid solidification, MA for mechanical alloying, and A for annealing in Ar gas.

Composition	Process	B_r (T)	H_{cj} (kA/m)
NdTiFe ₁₁ N _y	RS	0.59	183
NdMoFe ₁₁ N _y	RS	0.56	183
NdMoFe ₁₁ N _y	RS+A	0.57	302
NdMoFe ₁₁ N _y	MA+A	0.41	326
NdMo ₂ Fe ₁₁ N _y	RS	0.41	430
NdMo ₂ Fe ₁₁ N _y	RS+A	0.45	470
NdMo ₂ Fe ₁₀ N _y	MA+A	0.42	509

た粉末は，飽和磁化 (J_s)=1.04 T， H_{cj} =183 kA/m の磁気特性を示した (表 2)。NdFe₁₁TiN_x ($x=1-\delta$) の異方性磁界 (H_A) が約 7.6 MA/m である⁽⁵⁾ にもかかわらず， H_{cj} がこのように低い原因の一つには，急凝固によって得られた 1:12 相の結晶格子の規則性が不十分であることが考えられる。

急凝固後，薄帯を熱処理して結晶の規則性を高めることにより， H_{cj} を向上させる試みを 1:12 相が低温域で安定な M=Mo の系で行った。急凝固により不規則構造 (TbCu₇型) NdFe₁₁Mo を得，これを 1,123 K で 1.8 k・s アニールすると図 2 に示すように

図 2 NdMoFe₁₁の X 線回折パターン
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of rapidly solidified NdMoFe₁₁ alloy powder (bottom), and those after annealing in Ar gas (middle) and after further nitrogeation in N₂ (top).

ThMn₁₂構造が得られた。ただし， α -Fe の存在も認められる。TEM 観察によると熱処理後の結晶粒径は約 300 nm であった。この後 873 K で 7.2 k・s の窒化処理を行うと格子の中に窒素原子が入り，格子が膨張した。

表 2 に示すように，急凝固後に熱処理を行うことにより，窒化処理後の H_{cj} が向上することがわかる。この傾向は，1:12 相が極めて安定な NdFe₁₀Mo₂ よりも NdFe₁₁Mo の場合のほうが強い。

次に，MA では厳密な意味での MA 現象は起こらず，MA 後の粉末は α -Fe とアモルファス相，および M=Mo の場合は Mo との混合物が得られた。これを Ar ガス中で 1,073 K，1.8 k・s の加熱処理を行うと，M=V と Mo の場合に 1:12 相が結晶化した。M=Ti の場合は Fe₂Ti と Nd₂Fe₁₇の混合物となった。

MA 後結晶化した 1:12 化合物を窒素ガス気流中で 823 K，3.6 k・s 加熱すると，M=Mo の場合に 1:12 の窒素侵入型化合物が得られた。M=V の場合は

α -Fe とアモルファス相とに分解した。M=Mo の場合でも、窒化後に α -Fe のない 1:12 窒素侵入型化合物を得るには、酸化およびボールミル内壁やボールに付着して実質的に失われる Nd を補償するために、Nd 総量の 50~100% の Nd を MA 出発時に余分に加える必要があった。窒素濃度を分析したところ、1:12 化合物の分子式当たり約 1 個の N 原子が含まれることがわかった。

MA → 結晶化 → 窒化というプロセスで得た Nd-Fe₁₁MoN_x と NdFe₁₀Mo₂N₅ の磁石特性を表 2 に示す。物質が同じであれば、MA あるいは急冷凝固（熱処理をした場合）というプロセスの違いは磁気特性にあまり影響を与えないことがわかる。ただし、急冷凝固のほうが酸化などによる希土類の損失が少ないので低希土類組成とすることができ、その分だけ磁化が高い。

〈3・2〉 Fe₃B 基 Fe-Nd-B 磁石 図 3 に、Cu ロール上に $V_s=15$ m/s で急冷凝固した Nd₅Fe_{70.5}Co₅Ga₁B_{18.5} と、それを Ar 気流中、893 K で 0.6 k・s 加熱し、結晶化したものの粉末 X 線回折パターンを示す。急冷凝固後は大半がアモルファス相であり、若干の結晶相を含んでいることがわかる。結晶化後は、Fe₃B と Nd₂Fe₁₄B および α -Fe を含む多相組織になる。

表 1 に急冷凝固後、最適熱処理温度で結晶化した薄帯の磁気特性をまとめた。ここで、 H_K は磁化 (J) が残留磁化 $J_r=B_r$ の 90% になる減磁界の強さであり、減磁曲線の角型性の目安である。この物質は、磁気的には等方性であるが、それにもかかわらず高い B_r を有している。最も高い B_r は Nd₃Fe_{78.5}B_{18.5} で得られた

が、 H_{cJ} が低い。Nd の濃度を高め、更に Nd の一部を Dy で置換することにより H_{cJ} を高めることもできるが、 H_K の低下からわかるように、減磁曲線の角型が低下してしまい、最大磁気エネルギー積 (BH)_{max} の値は顕著に減少する。

一方、Fe の一部を Co および Ga, Cu など で置換すると、角型性を劣化させることなく H_{cJ} を大きくすることがわかった。特に Co と Ga を同時に用いた Nd₅Fe_{70.5}Co₅Ga₁B_{18.5} は極めて高い H_K 値を有し、その結果、高 B_r および高 (BH)_{max} となっている。図 4 にこの物質の減磁曲線を、Co および Ga の添加を行わない場合と比較して示す。TEM 観察によると結晶粒径は Co-Ga 添加なしのものがおよそ 50 nm、添加したものがおよそ 20 nm であった。Co と Ga を添加した物質の H_{cJ} は 340 kA/m (4.3 kOe) でハードフェライト磁石程度の大きさであるが、更に Nd の一部を Dy により置換することにより、480 kA/m (6 kOe) の H_{cJ} を得ることに成功した (表 1)。Nd-Fe-B 三元系の場合と異なり、Nd-Fe-Co-Ga-B 系では、Dy 置換による H_K の低下がないことが大きな特徴である。

図 5 に急冷凝固薄帯を用いて測定した B_r および H_{cJ} の温度依存性を示す。主相 (Fe, Co)₃B のキュリー温度が高いことを反映して、 B_r の温度係数は、297 K から 413 K の範囲で Nd₃Fe_{78.5}B_{18.5} で -0.043%/K, Nd₃Dy₂Fe_{70.5}Co₅GaB_{18.5} で -0.048%/K と、その絶対値が小さい。一方、 H_{cJ} の温度係数は -0.33%/K から -0.38%/K の範囲に分布している。

図 3 Nd₅Fe_{70.5}Co₅Ga₁B_{18.5} の X 線回折パターン

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of rapidly solidified Nd₅Fe_{70.5}Co₅Ga₁B_{18.5} alloy powder (bottom) and powder after an optimum crystallisation treatment (top).

図 4 Fe₃B 基磁石薄帯の減磁曲線

Fig. 4. Demagnetization curves of Nd₅Fe_{70.5}Co₅Ga₁B_{18.5} and Nd₅Fe_{76.5}B_{18.5} ribbons after optimum crystallisation treatments.

図 5 Fe_3B 基磁石薄帯の B_r と H_{cJ} の温度依存性

Fig. 5. Temperature dependence of B_r and H_{cJ} of the Fe_3B -based magnets measured on optimally heat-treated ribbons.

表 3 Fe_3B 基ボンド磁石の磁気特性
Table 3. Density and magnetic properties of compaction-molded resin bonded magnets produced from $\text{Nd}_{4.5-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{73}\text{Co}_3\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$ materials.

Compound	ρ (Mg/m^3)	B_r (T)	H_{cJ} (MA/m)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m^3)
$\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{73}\text{Co}_3\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$	5.8	0.78	0.31	54.92
$\text{Nd}_{3.5}\text{Dy}_1\text{Fe}_{73}\text{Co}_3\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$	6.0	0.80	0.35	60.50

表 3 に、Co-Ga 添加を行った $(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{B}$ 基ハード磁性材料で作製したボンド磁石の代表的な特性を記す。 $\text{Nd}_{3.5}\text{Dy}_1\text{Fe}_{73}\text{Co}_3\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$ のボンド磁石の減磁曲線とマイナループを図 6 に示す。減磁曲線の角型が、例えば図 4 に比べて悪いのは、ボンド磁石内部に存在する磁気的空隙に起因する内部反磁界によると考えられる。マイナループのリコイル透磁率が大きく、 H_{cJ} 点まで減磁界を加えても J_r の約 72% の値までリコイルする。このような挙動は、急冷凝固 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基磁石には見られないものであり、この材料の保磁力発現機構を考えるうえで、重要な鍵を与えられると考えられる。

図 7 に圧縮成形により $P_c=1$ に成形した $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{73-x}\text{Co}_3\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$ ボンド磁石の、着磁磁界 4 MA/m の値で規格化したオープンフラックス相対値の着磁磁界依存性を示す。GM の MQP-B を用いて同一形状に成形

図 6 Fe_3B 基ボンド磁石の減磁曲線とマイナループ

Fig. 6. Demagnetization curve and minor loops of a compaction-molded resin bonded magnets produced from $\text{Nd}_{3.5}\text{Dy}_1\text{Fe}_{73}\text{Co}_3\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$ powder.

図 7 Fe_3B 基ボンド磁石と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基ボンド磁石の着磁曲線

Fig. 7. Dependence of relative open flux in a $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{73}\text{Co}_3\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$ -based bonded magnet and a $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based bonded magnet produced from GM MQP-B powder.

したボンド磁石の場合に比べて、低い着磁磁界で着磁できることがわかる。

4. 考 察

<4・1> 窒素侵入型 $\text{NdFe}_{12-x}\text{M}_x\text{N}_y$ 化合物 本論文では、 ThMn_{12} 型結晶構造を安定化させる元素 M として $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mo}$ の 3 種を検討した。微結晶組織

を生成させる方法として急冷凝固法と MA 法を用いることができることがわかった。更に、急冷凝固後、熱処理を施すことにより、 H_{cj} が向上し、MA 後結晶化熱処理を施した場合とほぼ同じ H_{cj} が得られることがわかった。

ThMn₁₂構造は、Th₂Zn₁₇構造、Th₂Ni₁₇や TbCu₇構造と同様に、CaCu₅構造から希土類原子と 3d 遷移金属原子対との周期的な置換により導出される⁽⁶⁾。TbCu₇構造は、この置換が無秩序になされた不規則相であるところから、急冷凝固の凝固速度が速い場合にこの相がまず現れることは、容易に理解できる。一方、Th₂Zn₁₇構造、Th₂Ni₁₇や TbCu₇構造は六方晶系で、その *c* 軸はもとの CaCu₅構造の *c* 軸と一致しているのに対し、正方晶系 ThMn₁₂構造の *c* 軸は、これに垂直である。従って、ThMn₁₂構造で *c* 軸方向に向く Nd の磁気モーメントは、TbCu₇構造では容易方向が六方晶底面内になる、すなわち結晶磁気異方性が低下すると予想される。

急冷凝固後、熱処理を施すと H_{cj} が向上することは、格子の不規則性に起因するこのような磁気異方性の低下が H_{cj} 低下の一因となることを示唆していると考えられる。一方、熱処理を施すと、それに伴う結晶粒成長による H_{cj} の低下が起こる可能性がある。これを回避するためには、比較的低温で熱処理することが重要となる。この意味で、ThMn₁₂構造が低温まで安定な Nd-Mo-Fe 系ないし Nd-V-Fe 系が有利である。

本実験の結果、ThMn₁₂型化合物を微細結晶組織とし、その後窒素を導入することにより、ハード磁性を示すことが明らかとなったが、その磁気特性はまだまだ実用材料となるには不十分である。特に、飽和磁化が比較的高い NdMoFe₁₁や NdV₂Fe₁₀などの窒素侵入型化合物において、 H_{cj} を高めることが重要である。そのためには、窒化母相の 1:12 化合物の結晶性を完全なものにしておくことに加えて、窒化に伴う格子の乱れを抑えることがプロセス上の鍵となると考えられる。その意味でも、窒化過程の微視的な理解が待たれる。

〈4・2〉 (Fe, Co)₃B 基低 Nd 磁石 Fe₃B 基磁石の磁気特性の上での特長の 1 番目は、残留磁束密度が高いことである。 B_r で 1 T に達する特性は、今までの材料では異方性磁石でしか得られないものであった。既に述べたように、この磁石は磁氣的にはほぼ等方性であるが、飽和磁化に対する残留磁化の比 J_r/J_s が極めて高い。Co, Ga などの添加元素は飽和磁化を高めるのではなく、 J_r/J_s を高めることにより、高 B_r

化に寄与している。

極微結晶磁石の高い J_r/J_s 比は、微結晶組織とすることにより結晶粒子間の粒界を介した交換結合が相対的に強くなり、磁氣的飽和状態からの磁化反転が集団的に起こるようになるためであると説明されている⁽⁷⁾。しかし、これまでの高 B_r 等方性磁石は、Nd₂-Fe₁₄B や SmTiFe₁₁ など、母相自体が高い H_A を有している場合に限られていたのに対し、Fe₃B 基磁石では、母相の Fe₃B は容易面異方性をもつ物質である⁽⁸⁾ ことが、今までにない新しい点である。ごく最近 Kneller らは、磁氣的にソフトな相とハードな相とが極めて微細に混合し合った系であっても、両相間に強い交換結合が働くと系全体がハード磁気特性を有し得ることを示した⁽¹⁰⁾。彼らはその典型的な例として、Fe₃B 基の Nd-Fe-B 磁石を挙げている。

特徴の 2 番目は、温度特性が良いことである。特に、 B_r の温度係数(絶対値)が小さい。Nd₃Dy₂Fe_{70.5}-Co₅Ga₁B_{18.5} の 297 K から 413 K での B_r の温度係数は -0.048%/K である。この値は Nd₂Fe₁₄B を主相とする磁石の場合⁽¹¹⁾ より良い。一方、 H_{cj} の温度係数は -0.36%/K で、Nd₂Fe₁₄B 基等方性急冷凝固磁石の値よりわずかに良い程度である。これは、Nd₂Fe₁₄B 相が H_{cj} を担っていることによると考えられる。

特徴の 3 番目は、着磁が容易なこと、4 番目は強いリコイル特性(図 6) である。これらのうちリコイル特性に関しては Kneller らも言及しており、ソフト磁性相で減磁界により磁化が回転して減磁が起こっても、減磁界を取去ればハード磁性相の磁化が反転していない限り両相間の交換結合によりバネのようにソフト相の磁化が元の方向に戻ると説明している。Dy による Nd の一部置換により、 H_{cj} が向上するのは、Nd₂Fe₁₄B 型析出相の磁気異方性が高まり、ハード相の磁化反転に必要な減磁界が大きくなることによると考えられるが、結晶粒径が変化している可能性もあるので明確な結論を導くには今後更に詳細な観察を行うことが必要である。

上記の特徴に加えて、Fe₃B 基磁石は極めて低希土類組成であるという大きな特長をもっている。著者らは今回、Co と Ga を加えることにより H_{cj} と B_r および $(BH)_{max}$ とを同時に高めることに成功した。高い磁束密度を要するが保磁力はそれほど必要としない用途に対し、今までにない材料として新規な応用の道が開かれると期待される。

5. 結 論

低希土類組成の Nd-Fe 系磁石材料を得る試みを

ThMn₁₂型の窒素侵入型化合物と Fe₃B 基の Nd-Fe-Co-B について、いずれも微結晶型磁石を対象をしぼって行った。前者については、MA および急冷凝固後、熱処理により ThMn₁₂相の微結晶組織を得、それを窒化することにより保磁力が発現することが確認できた。後者では、Co と T (T = Al, Si, Cu, Ga, Ag, Au) により Fe の一部を置換すると結晶組織が微細化し、 H_c , B_r , $(BH)_{\max}$ が向上することがわかった。

Co と T を添加した (Fe, Co)₃B 基低希土類磁石は、高い磁化、良好な温度特性、着磁の容易さを兼ね備えた新しい材料として、今後用途が開けると期待される。(平成 4 年 8 月 31 日受付)

文 献

- (1) J. M. D. Coey & Hong Sun: "Improved Magnetic Properties by Treatment of Iron-based Rare Earth Intermetallic compounds in Ammonia", *J. Magn. Magn. Mat.*, **87**, L251 (1990)
- (2) Y.-C. Yang, X.-D. Zhang, L.-S. Kong, Q. Pan, Y.-T. Hou, S. Huang & L. Yang: "Structural and magnetic properties of nitride compounds of the type R₂Fe₁₇N_x, R₂Fe₁₄BN_x and RTiFe₁₁N_x", *J. Less-Common Met.*, **170**, 37 (1991)
- (3) R. Coehoorn, D. B. Mooij, J. P. W. B. Duchateau & K. H. J. Buschow: "Novel Permanent Magnetic Materials Made by Rapid Quenching", *J. de Phys.*, **C8**, 669 (1988)
- (4) 五日市剛・栗松孝幸・梅本 実・岡根 功・広沢 哲: 「MA 法による Nd-TM-Fe 窒化物 (ThMn₁₂構造) の作製と磁気特性」, 粉対および粉末冶金, **39**, No. 10, 860 (平 4)
- (5) G. Hadjipanayis, Z.-X. Tang, W. Gong & E. W. Singleton: "Intrinsic and Hard Magnetic Properties of Rare-Earth Transition Metal Carbides and Nitrides", Proc. 7th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity of Rare Earth-Transition Metal Alloys, (The University of Western Australia, p. 403 (1992)
- (6) Bo-Ping Hu, Hong-Shuo Li & J. M. D. Coey: "Relationship between ThMn₁₂ and Th₂Ni₁₇ structure types in the YFe_{11-x}Ti_x alloy series", *J. Appl. Phys.*, **67**, No. 9, 4838 (1990)
- (7) Yoshichika Otani, Hong-shuo Li & J. M. D. Coey: "Coercivity Mechanism of Melt-spun Sm(Fe₁₁Ti)", *IEEE Trans. Magnetics*, **MAG-26**, 2658 (1990)
- (8) W. Coene, F. Hakkens, R. Coehoorn, D. B. de Mooij & C. de Waard: "Magnetocrystalline anisotropy of Fe₃B, Fe₂B and Fe₁₁Co₆B as studied by Lorentz electron microscopy, singular point detection and magnetization measurements", *J. Magn. Magn. Mat.*, **96**, 189 (1991)
- (9) C. D. Fuerst & J. F. Herbst: "Melt-spun Nd₂(CoFe)₁₄B systems: Optimization of the hard magnetic properties", *J. Appl. Phys.*, **66**, No. 4, 1782 (1989)
- (10) E. F. Kneller & R. Hawig: "The Exchange-Spring Magnet: A New Material Principle for Permanent Magnets", *IEEE Trans. Magnetics*, **27**, No. 4, 3588 (1991)

広 沢 哲 (非会員)

昭和 28 年 8 月 4 日生。56 年京都大学工学博士。同年～58 年アメリカ・ピッツバーグ大学化学, ～59 年カーネギーメロン大学物性科学。同年住友特殊金属(株)入社, 希土類磁石材料の研究開発に従事, 現在に至る。専門磁性体工学。物理学会, 金属学会, 応用磁気学会会員。

榎 田 顕 (非会員)

昭和 35 年 5 月 5 日生。61 年 3 月京都大学大学院工学研究科金属加工学専攻修士課程修了。同年 4 月住友特殊金属(株)入社, 希土類磁石材料の研究開発に従事, 現在に至る。物理学会, 金属学会, 応用磁気学会会員。

金 清 裕 和 (非会員)

昭和 40 年 2 月 26 日生。平成 2 年 3 月神戸商船大学大学院商船学研究科原子動力学専攻修士課程修了。同年 4 月住友特殊金属(株)入社, 希土類磁石材料の研究開発に従事, 現在に至る。金属学会, 応用磁気学会会員。

梅 本 実 (非会員)

昭和 51 年 12 月アメリカ・イリノイ大学大学院金属学専攻博士課程修了。現在, 豊橋技術科学大学生産システム工学系助教授。MA による相変化・組織微細化の理論と応用, 複合超微粒子の作製, 鉄鋼の組織と機械的性質の関係などの研究に従事。日本金属学会, 日本鉄鋼協会, 粉体粉末冶金協会会員。