研究速報

Ga 添加 Nd-Fe-B 磁石*

徳永 雅亮**, 遠藤 実**, 原田 英樹**

Masaaki Tokunaga, Minoru Endoh and Hideki Harada: Nd-Fe-B Sintered Magnets with Ga Addition.

The effect of 20 kinds of additional elements have been studied to increase the intrinsic coercivity for Co substituted Nd-Fe-B sintered magnets. The addition of Ga was found to increase iH_c more than any other elements.

The effects of Ga addition on magnetic properties and thermal stability were investigated for Nd(Fe_{0.72}Co_{0.2}B_{0.08})_{5.6} and Nd_{0.8}Dy_{0.2}(Fe_{0.86}Co_{0.06}B_{0.08})_{5.5} magnets. A combination of both Ga and Nb or Ga and W additions improved thermal stability which was attributed to the increase of iH_c and good squareness by finer grains.

Typical Ga added 2 sintered magnets and their magnetic properties and exposure temperatures to keep the irreversible losses under 5% ($P_c=2$) were as follows.

[1] Nd(Fe_{0.7}Co_{0.2}B_{0.08}Ga_{0.02})_{5.6}: $Br=12.2$ KG, $iH_c=16.5$ KOe and $(BH)_{max}=35.2$ MGOe/140°C

[2] Nd_{0.8}Dy_{0.2}(Fe_{0.835}Co_{0.06}B_{0.08}Nb_{0.015}Ga_{0.01})_{5.5}: $Br=10.45$ KG, $iH_c=27.1$ KOe and $(BH)_{max}=26.2$ MGOe/260°C

(Received July 6, 1987)

I 緒 言

Nd-Fe-B 磁石は Sm-Co 磁石よりも常温で高い磁気特性を示す第 3 の希土類磁石として開発された。しかしながら、その主相である Nd₂Fe₁₄B 金属間化合物のキュリー一点が 310°C と低く、保磁力および残留磁束密度の温度係数が大きい¹⁾。したがって、熱安定性は既存材料である Sm-Co 系希土類磁石の方がすぐれている。Nd-Fe-B 磁石の耐熱性を向上させるためには、キュリー点を上げ、又同時に保磁力を向上させる必要がある。キュリー点の向上のためには Fe の 1 部を Co で置換することが有効であるが、Co 置換は Nd₂Fe₁₄B 金属間化合物の異方性磁場 (H_A) を低下させ、得られる保磁力も低い²⁾。この Co 置換の欠点をおきなうため、保磁力を向上させる添加元素を探索し、Ga が保磁力向上に有効であることを見いだした。

Co 置換された Nd(Fe_{0.72}Co_{0.2}B_{0.08})_{5.6} および Nd_{0.8}Dy_{0.2}(Fe_{0.86}Co_{0.06}B_{0.08})_{5.5} なる 2 種の組成系に対する Ga 添加効果をその磁気特性と熱安定性の面から検討した。

II 実験方法

試料の作製は一般的な粉末冶金法によって行った。Ar 雰囲気中でアーク溶解によりボタン状インゴットを作製した。プレーキ・クラッシャー、ディスク・ミルを用いて粗粉碎を、ジェット・ミルを用いて微粉碎を行った。粉碎媒体は窒素ガスで、粉碎粒度は 3.5 μm (FSSS) であった。得られた微粉碎粉を 12 KOe の配向磁場中で、2 ton/cm² の成形圧を用い、横磁場成形した。焼結は 1060~1100°C の温度範囲で真空中で行い、焼結後は Ar

気流中へ急冷した。熱処理は 900°C×2hrs 加熱保持後、1.3°C/min の冷却速度で常温まで制御冷却を行い、再度 550~700°C×1hr 加熱保持し、水中へ急冷するタイプのもを用いた³⁾。なお、最終の熱処理温度を T_2 と呼び、 T_2 温度としては加熱による不可逆減磁率が最小になる温度を各組成に対し用いた。

磁気測定は 25 KOe の着磁を行ったあと、自記磁束計を用いて $4\pi I-H$ 曲線を描くことにより行った。 iH_c の温度変化に起因する不可逆減磁率は、パーミアンス係数 $P_c=2$ の形状に加工した試料を用い、加熱による減磁量を常温で測定することにより得た。測定系はデジタル磁束計とヘルムホルツコイルを組み合わせたものである。 T_c および磁束の温度変化は 100 Oe の磁界中で振動試料型磁力計 (VSM) を用いて測定した。

III 実験結果および考察

Nd(Fe_{0.7}Co_{0.2}B_{0.08}M_{0.02})_{6.5} (M=B, Al, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, W) 磁石の磁気特性とキュリー点 (T_c) を Table 1 に示す。M=P, Ge, Mo, Ag, In, Sn, Sb とした場合、得られる iH_c は 50 Oe 以下で、これら添加物は iH_c を低下させるが、Mo を除き T_c は上昇している。高い iH_c は Ga, Al, Si, Zn の順で得られ、Ga 添加が最も iH_c 向上に有効であり、 T_c の低下も小さい。したがって、Co 置換量の比較的高い Nd(Fe_{0.72}Co_{0.2}B_{0.08})_{6.5} 磁石に対しては、Ga 添加が最も高い iH_c を与えることがわかる。

* 昭和62年6月本協会春季大会にて発表、昭和62年7月6日受理。

** 日立金属(株)磁性材料研究所、〒360 熊谷市三ヶ尻5200。

Table 1 Magnetic properties and Curie temperature for Nd ($\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}\text{M}_{0.02}$)_{5.5}(M: B, Al, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Sb and W) magnets.

M	B	Al	Si	P	Ti	V	Cr	Mn	Ni	Cu
4πIs (KG)	13.31	12.82	12.94	13.0	12.9	13.29	12.57	12.7	13.13	12.75
4πIr (KG)	12.8	12.7	12.8	—	11.96	13.17	12.4	12.55	13.0	12.65
iHc (KOe)	2.6	8.5	7.0	—	4.0	4.15	4.7	4.9	3.6	2.4
(BH) _{max} (MGOe)	13.0	34.5	32.0	—	25.6	27.2	30.4	25.0	13.1	19.8
Tc (°C)	506	494	492	511	499	501	483	465	513	509

M	Zn	Ga	Ge	Zr	Nb	Mo	Ag	In	Sn	Sb	W
4πIs (KG)	13.05	12.78	12.9	12.5	13.23	13.28	13.43	12.85	12.2	12.4	13.04
4πIr (KG)	12.85	12.66	—	11.0	13.1	—	—	—	—	—	12.87
iHc (KOe)	6.5	12.4	—	4.8	6.0	—	—	—	—	—	5.4
(BH) _{max} (MGOe)	34.0	35.4	—	13.4	36.5	—	—	—	—	—	33.2
Tc (°C)	503	499	508	499	506	498	510	517	519	508	506

Nd($\text{Fe}_{0.91-v}\text{Co}_v\text{B}_{0.08}\text{Ga}_{0.01}$)_{5.5}($v=0\sim0.25$) 磁石の磁気特性と Co 置換量の関係を Fig. 1 に示す。4πIr, (BH)_{max} は Co 置換量の増大にともない減少し, (BH)_{max} は $v=0.25$ の Co 置換により 38 MGOe から 33 MGOe まで低下する。iHc は $v=0.05$ まで増加し, $v=0.1\sim0.15$ で最小値を示した後, 再度増加する。したがって, Ga 添加の場合, 高 iHc を得るための Co 置換量を選択することが重要である。本結果によれば, $v=0.05$ および 0.20 近傍で Ga の添加効果と有効にひき出すことができる。Fig. 2 に Nd($\text{Fe}_{0.72-x}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}\text{Ga}_x$)_{5.5}($x=0\sim0.05$) 磁石の不可逆減磁率と加熱温度の関係を示す。Co 置換量 $v=0.2$ の場合, iHc は Ga 添加により急激に増加し, 同時に熱安定性も改善される。Pc=2 にて, Ga 添

Fig. 1 Dependence of magnetic properties on Co content for Nd($\text{Fe}_{0.91-v}\text{Co}_v\text{B}_{0.08}\text{Ga}_{0.01}$)_{5.5} ($v=0\sim0.25$) magnets.

加量が 0.01, 0.02, 0.05 の場合, それぞれ 120, 140, 160°C 加熱において 5%以下の不可逆減磁率が得られる。次に iHc の向上がすでに報告されている Dy, Al^{4,5)} と Ga の比較をしてみよう。Fig. 3 に Nd($\text{Fe}_{0.72-x}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}(\text{Ga}_{0.1}\text{Al})_x$)_{5.5}($x=0\sim0.05$) および Nd_{1-x}Dy_x($\text{Fe}_{0.72}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}$)_{5.5}($x=0\sim0.2$) 磁石の磁気特性を示す。Ga 添加において, $x=0.01$ で (BH)_{max} が向上しているのは, Ga 添加により減磁曲線の角型が改良されたためである。Dy 置換を Nd-Fe-B 3 元系にほどした場合, iHc を向上させることがよく知られているが, Co 置換量が $v=0.2$ の組成系では, 大きな iHc 向上効果は見られない。Ga 添加は Al 添加および Dy 置換と比較して, 4πIr の減少が少なく, iHc の増加が顕著である。Fig. 4 に Ga, Al 添加および Dy 置換した磁石の不可逆減磁率と加熱温度の関係を示す。Pc=2 において, 5%以下の不可逆減磁率を維持できる加熱温度はそれぞれ 160, 120, 100°C であり, iHc の最も高い Ga 添加磁石が熱安定性もすぐれている。

Fig. 5 に Nd_{0.8}Dy_{0.2}($\text{Fe}_{0.86-x}\text{Co}_{0.06}\text{B}_{0.08}\text{Ga}_x$)_{5.5}($x=0\sim0.03$) 磁石の磁気特性, 不可逆減磁率と Ga 添加量の関係を示す。Br, (BH)_{max} は Ga 添加により単調に低下

Fig. 2 Dependence of irreversible loss on Ga content after exposure up to 200°C for Nd($\text{Fe}_{0.72-x}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}\text{Ga}_x$)_{5.5} ($x=0\sim0.05$) magnets.

Fig. 3 Comparison of magnetic properties for $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.72-x}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}\text{Ga}_x)_{5.6}$ ($x=0\sim0.05$), $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.72-x}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}\text{Al}_x)_{5.6}$ ($x=0\sim0.05$) and $\text{Nd}_{1-\alpha}\text{Dy}_\alpha(\text{Fe}_{0.72}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08})_{5.6}$ ($\alpha=0\sim0.2$) magnets.

Fig. 4 Comparison of irreversible loss after exposure up to 200°C for $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.72}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08})_{5.6}$, $\text{Nd}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}(\text{Fe}_{0.72}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08})_{5.6}$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.05})_{5.6}$ and $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}\text{Ga}_{0.05})_{5.6}$ magnets.

する。iHc は Ga 添加量の増大にともない、 $x=0.015$ まで上昇するが、以後低下する。Fig. 3 に示した Co 置換量が $v=0.2$ の場合は Ga 添加量 0.05 まで iHc が増加したのとは異なった挙動を示す。220°C 加熱における不可逆減磁率は $x=0.015$ で最小値 1.8% を示す。T₂ 温度は Ga 添加量の増大にともない上昇する傾向を示す。($x=0$ では $T_2=600^\circ\text{C}$, $x=0.03$ では $T_2=640^\circ\text{C}$)

Ga 添加効果をさらに高めるために、Nb や W 等の高融点金属の添加が有効である。Table 1 によれば、Nb, W の添加は主相の T_c を低下させない。以下 Nb および W の添加効果について述べる。Fig. 6 に $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}\text{Ga}_{0.02})_{5.6}$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.685}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}\text{Ga}_{0.02}\text{Nb}_{0.015})_{5.6}$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.685}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}\text{Ga}_{0.02}\text{W}_{0.015})_{5.6}$ 磁石の減磁曲

Fig. 5 Variation of magnetic properties and irreversible loss with Ga content for $\text{Nd}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}(\text{Fe}_{0.86-x}\text{Co}_{0.06}\text{B}_{0.08}\text{Ga}_x)_{5.6}$ magnets.

Fig. 6 Demagnetization curves for $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}\text{Ga}_{0.02})_{5.6}$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.685}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}\text{Ga}_{0.02}\text{Nb}_{0.015})_{5.6}$ and $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.685}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}\text{Ga}_{0.02}\text{W}_{0.015})_{5.6}$ magnets.

線を示す。W, Nb の添加により、角型が改善されていることがわかる。W 添加の場合は Br の低下が大きい。iHc の増加も見られ、角型改善効果が顕著である。これら Nb, W の複合添加により、P_c=2, 160°C 加熱における不可逆減磁率は以下に示すように低減される。無添加の場合の (iHc, 不可逆減磁率) は (16.4 KOe,

Fig. 7 Variation of magnetic properties and irreversible loss with Ga content for $\text{Nd}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}(\text{Fe}_{0.845-x}\text{Co}_{0.06}\text{B}_{0.08}\text{Nb}_{0.015}\text{Ga})_{5.5}$ magnets.

9.0%) であるが、Nb 添加、W 添加の場合はそれぞれ (16.6 KOe, 6.0%), (17.4 KOe, 3.7%) となる。比較的高い $(\text{BH})_{\text{max}}$ の得られる Ga 添加材としては $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}\text{Ga}_{0.02})_{5.6}$ をあげることができ、その磁気特性は $\text{Br}=12.2 \text{ KG}$, $\text{iHc}=16.5 \text{ KOe}$, $(\text{BH})_{\text{max}}=35.2 \text{ MGOe}$ である。 $\text{Nd}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}(\text{Fe}_{0.845-x}\text{Co}_{0.06}\text{B}_{0.08}\text{Nb}_{0.015}\text{Ga})_{5.5}$ ($x=0\sim0.03$) 磁石の磁気特性、不可逆減磁率と Ga 添加量の関係を Fig. 7 に示す。Nb との複合添加により、 iHc は $x=0.02\sim0.025$ まで増加を示し、得られる絶対値も Ga 単独添加の場合よりも最大 4 KOe 程度高い。Nb の添加により Br は 200~300 G 低下し、 $(\text{BH})_{\text{max}}$ も 1~1.5 MGOe 程度低下する。低 Ga 添加側での Nb 添加による iHc の差は Fig. 5 と Fig. 7 を比較すればあきらかである。 $x=0.01$ において 260°C 加熱 ($P_c=2$) で不可逆減磁率を 5% 以下にすることが可能で、磁気特性として $\text{Br}=10.45 \text{ KG}$, $\text{iHc}=27.1 \text{ KOe}$, $(\text{BH})_{\text{max}}=26.2 \text{ MGOe}$ が得られる。以上のように Nb, W を Ga と複合添加することにより、 Br は低下するが減磁曲線の角型改良や保磁力の向上が実現される。これら効果は結晶粒微細化により定性的に説明できる。

Fig. 8 に $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.72}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08})_{5.6}$, $\text{Nd}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}(\text{Fe}_{0.72}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08})_{5.6}$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.05})_{5.6}$ および $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}\text{Ga}_{0.05})_{5.6}$ 磁石の VSM で測定した磁束の温度変化を示す。主相の T_c 近傍では磁束の感度を 25 倍にして測定した。Dy 置換、Al および Ga 添加さ

Fig. 8 Dependence of open flux on exposure temperature for $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.72}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08})_{5.6}$, $\text{Nd}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}(\text{Fe}_{0.72}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08})_{5.6}$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.05})_{5.6}$ and $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08}\text{Ga}_{0.05})_{5.6}$ magnets.

れた磁石の主相の T_c はそれぞれ 505, 444, 492°C である。Al 添加による T_c の低下の大きいことがわかる。磁束の温度変化曲線から、主相の T_c よりも低い T_c を持つ強磁性相の存在がみとめられる。この強磁性相は主相のまわりをとりかこむ BCC 相であり、本系磁石の高 iHc 化に重要な役割をはたしていると考えられる⁹⁾。Dy 置換、Al および Ga 添加磁石の BCC 相の T_c はそれぞれ 424, 382, 473°C である。Fig. 4 との対応で見ると、かならずしも BCC 相の T_c の高い組成系が高い耐熱性を示すとは言えないが、これら BCC 相の磁気特性の温度変化を詳細にしらべることにより、耐熱性との関連をあきらかにできる可能性がある。Fig. 8 に示した組成系の中では Ga 添加が主相の T_c を 9°C 下げるものの、BCC 相の T_c を 49°C 上昇させることは注目に値する。BCC 相の T_c を上昇させることが、熱安定性の向上に大きな寄与をしていると考えられる。

IV 総 括

(1) 比較的高い Co 置換量の高い $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.72}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.08})_{5.6}$ 磁石に対する Ga 添加は iHc を増加させ、熱安定性を向上させる。本 Co 置換量においては Al 添加や Dy

置換よりも Ga 添加により高い iH_c が得られる.

- (2) Dy, Co の複合置換された $Nd_{0.8}Dy_{0.2}(Fe_{0.86}Co_{0.06}B_{0.08})_{5.5}$ 磁石に対しても, Ga 添加は iH_c の向上に効果があり, 熱安定性をさらに改善できる.
- (3) W や Nb の Ga との複合添加は Ga 添加効果を促進し, 減磁曲線の角型改善や iH_c 向上がみとめられる.
- (4) Ga 添加は主相の T_c を多少下げると, BCC 相の T_c を上昇させ, 本現象が熱安定性の向上に関係している.

文 献

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: J. Appl. Phys., **55** (1984), 2083.
- 2) Y. Matsuura, S. Hirose, S. Fujimura and M. Sagawa: Appl. Phys. Lett., **46** (1985), 308.
- 3) M. Tokunaga, N. Meguro, M. Endoh, S. Tanigawa and H. Harada: IEEE Trans. on Magn., **MAG-21** (1985), 527.
- 4) S. Arai and T. Shibata: IEEE Trans. on Magn., **MAG-20** (1984), 1584.
- 5) T. Mizoguchi, I. Sakai and K. Inomata: Appl. Phys. Lett., **48** (1986), 1309.
- 6) M. Tokunaga, M. Tobise, N. Meguro and H. Harada: IEEE Trans. on Magn., **MAG-22** (1986), 904.