研究速報

Nd-Fe-B系ボンド磁石用急冷薄帯の磁気特性

名古屋大学工学部 西尾孝幸 近藤邦彦 越本秀生 岩間義郎

Takayuki Nishio, Kunihiko Kondo, Hideo Koshimoto and Yoshiro Iwama: Magnetic Properties of Rapidly Quenched Nd-Fe-B Ribbons for Bonded Magnet Use.

Magnetic properties are investigated for ribbon specimens melt-spun under an optimal quenching rate of 16 m/sec. Their compositions are quaternary, described as $\text{Nd}_{13.3}(\text{Fe,M})_{80}\text{B}_{6.7}$ (M=Al,Ga,Co). Results obtained are summarized as follows:

- (1) X-ray diffraction patterns for a ternary ribbon with $\text{Nd}_{13.3}\text{Fe}_{80}\text{B}_{6.7}$ composition reveals that the 2-14-1 phase has no preferred orientation. The demagnetization curve is of regular shape and exhibits the coercive force of 14.9 kOe.
- (2) The addition of suitable amounts of Al or Ga to the ternary ribbons improves the room temperature coercive force without introducing the serious decrease in Curie temperature.
- (3) With Co addition, particularly, it is found that the Curie temperature and the coercive force are simultaneously improved, which is seemed to be characteristic for rapidly quenched ribbon and has never reported for sintered magnet.

(Received August 17, 1988)

I. 緒言

ネオジム-鉄-ボロン系ボンド磁石では液体急冷法で作成された急冷薄帯が出発原料として用いられている。この薄帯を粉砕して得た磁性粉を樹脂で固めることによりボンド磁石が製造される。現在製造されている磁石のほとんどは等方性であるが最近異方性ボンド磁石も製造されつつある。このようにネオジム-鉄-ボロン系ボンド磁石は急冷薄帯を磁性粉の原料として用いた最初の実用磁石といえる。

この磁石の主相は三元系の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物相（以後2-14-1相と略記する。）であり、これにより優れた磁気特性が得られる。しかしそのキュリー温度（ $T_c=312^\circ\text{C}$ ）が低いため、磁石の温度特性は希土類-コバルト系ボンド磁石のそれに比べて悪く、温度特性の改善が望まれる。これに関して、焼結磁石ではアルミニウムとコバルトまたはガリウムとコバルトを同時に添加する方法、あるいはネオジムの一部をデイスプロシウムで置換する方法が有効であることが報告されている⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。従ってボンド磁石においても出発原料である急冷薄帯にこれらの元素を添加することによりその温度特性が改善される可能性がある。

そこで本研究では、ボンド磁石用のNd-Fe-B系三元薄帯に種々の元素を添加し、その磁気特性におよぼす添加元素の効果について調べた。

II. 実験

あらかじめ高周波溶解により作成した $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{60}\text{B}_{12}$ 組成の母合金にネオジムおよび鉄を加えてアーク溶解することにより、組成式が $(\text{Nd}_{0.87}\text{B}_{0.33})_x\text{Fe}_{100-x}$ （ $6 \leq x \leq 22$ ）で表される5種類の三元合金インゴットを作成した。この中から最適組成の三元合金を決定し、それにコバルト、アルミニウムあるいは

ガリウムを、それぞれ適量添加して四元合金インゴットを作成した。これらの合金インゴットを用いて単ロール液体急冷法によりロール周速度16 m/sで結晶質の薄帯を作成した。

得られた薄帯をあらかじめ50 kOeのパルス磁界で着磁した後、振動試料型磁力計(VSM)を用いて最高18 kOeの磁界で面内長手方向の減磁曲線を測定した。主相の同定並びにそのキュリー温度(T_c)の測定はそれぞれX線回折法および熱磁分析法によった。また透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて試料の組織観察並びに主相の結晶粒径の測定を行い、併せて走査型電子顕微鏡(SEM)による破断面の観察も行った。

III. 結果および考察

組成式 $(\text{Nd}_{0.67}\text{B}_{0.33})_x\text{Fe}_{100-x}$ ($6 \leq x \leq 22$)で表される一連の三元系薄帯試料の中から最適組成を決定するために、その保磁力(iH_c)の測定を行った。Fig.1はその保磁力を合金組成 x に対して示す。ここで $x=18$ は2-14-1相の組成に近く、 $x=22$ は焼結磁石の組成である $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_3$ に近い。2-14-1組成よりも鉄に富む $x=6$ および $x=12$ の場合にはその保磁力は2 kOe以下の低い値である。しかし単相組成に近い $x=18$ では約10 kOeの値が得られる。さらに x が増加すると保磁力は急激に上昇し、 $x=22$ ではVSMの測定限界を越える値となる。ちなみに図に示す値は減磁曲線を外挿して求めた外挿値である。この結果から測定可能な範囲で最高の保磁力を示した $x=20$ 、すなわち $\text{Nd}_{13.3}\text{Fe}_{80}\text{B}_{6.7}$ 組成の試料を三元系の最適組成とした。

Fig.2は最適組成試料の減磁曲線であり、比較的良好な角形性を示し保磁力は14.9 kOeである。Fig.3はこの試料の急冷状態でのX線回折図形である。図中の(a)および(b)はそれぞれ自由面側(自由凝固面側)およびロール面側(ロールに接触する側)で測定した回折図形である。全ての回折線は2-14-1相で指数付けされ、主相は2-14-1相と同定される。回折線の相対強度の検討により2-14-1相結晶はほぼ無配向であることがわかった。TEM及びSEM観察によれば主相の平均粒径は200~400nmであり、その粒径はロール面から自由面に渡ってほぼ均一であった。

次にこの三元系薄帯にアルミニウム、ガリウムおよびコバルトを以下のように添加し、その

Fig.1 Variation of intrinsic coercivity with x for $(\text{Nd}_{0.67}\text{B}_{0.33})_x\text{Fe}_{100-x}$.

Fig.2 Demagnetization curve of $\text{Nd}_{13.3}\text{Fe}_{80}\text{B}_{6.7}$.

Fig.3 X-ray diffraction patterns for $\text{Nd}_{13.3}\text{Fe}_{80}\text{B}_{6.7}$:
(a) free surface, (b) roll surface.

Fig.4 Variation in magnetic properties with M ($M=\text{Al}, \text{Ga}$) content X for $\text{Nd}_{13.3}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{80}\text{B}_{6.7}$.

Fig.5 Changes of Magnetic properties with Co content X for $\text{Nd}_{13.3}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{80}\text{B}_{6.7}$.

磁気特性の変化を調べた。

M=Al, Ga に対して X=0~0.06

M=Co に対して X=0~0.27

Fig.4 はアルミニウムおよびガリウム添加による薄帯試料の保磁力とキュリー温度の変化を示す。まず保磁力に注目すると、それはアルミニウムの添加により上昇し、X=0.03で約18 kOeの極大値を示す。さらに高濃度側では保磁力は低下に転じ、X=0.06では約13 kOeになる。ガリウムにおいてもその挙動はアルミニウムと類似である。すなわちガリウム量とともに上昇し、X=0.03で約18 kOeの極大値に達し、さらに添加量が増すと保磁力は低下して、X=0.06で約16kOeの値となる。いっぽうキュリー温度の組成による変化は両者でその挙動が異なる。すなわちアルミニウムの場合にはそれは添加量の増加とともに低下するが、ガリウムの場合にはむしろ上昇する。ただしその変化量はいずれも僅かである。このように少量のアルミニウムまたはガリウムの添加はキュリー温度を極端に損なうことなく室温での保磁力を高める効果がある。従って薄帯においても焼結体と同様にこれらの元素の添加により温度特性の改善が可能と考えられる。

Fig.5 はコバルトの結果を示す。保磁力はコバルト量の増加とともに上昇し、X=0.18において約17 kOeの極大値を示す。さらに添加量が増えると低下するが、X=0.27においてもその値は三元系の場合よりかなり高い。キュリー温度はコバルト量の増加とともにほぼ直線的に増加し、X=0.27では504 °Cとなる。この値は無添加の場合より約200 °C高い。焼結磁石ではコバルト添加によりキュリー温度は改善されるが同時に保磁力が低下する⁽⁴⁾。しかしここで用いた薄帯ではX=0.27、すなわち22 at%のコバルトを添加しても保磁力の低下は認められなかった。同様な結果は徳永⁽⁵⁾も報告しており⁽⁵⁾、このことは薄帯に特有の挙動と考えられる。

IV. まとめ

組成式が $\text{Nd}_{13.3}\text{Fe}_{88}\text{B}_{6.7}$ で表される三元系の急冷薄帯にアルミニウム、ガリウムおよびコバルトを添加した四元系の試料を作成し、磁気特性に及ぼすこれらの元素の効果を検討した。その結果この上記の三元系薄帯にこれらの元素を適量添加するとその保磁力が上昇することがわかった。特にコバルトは保磁力とキュリー温度を同時に高めることが明かとなった。

文献

- 1) T. Mizoguchi, I. Sakai, H. Niu and K. Inomata: IEEE Trans. Mag., Mag-22, 2919 (1986)
- 2) 徳永雅亮, 遠藤実, 原田英樹: 粉体粉末冶金協会昭和62年度春期大会講演概要集 (1987, 6)
- 3) 佐川真人, 藤村節夫, 松浦裕: 粉体粉末冶金協会昭和62年度春期大会講演概要集 (1987, 6)
- 4) 松浦裕: 博士論文 (1988)
- 5) 徳永雅亮: 粉体粉末冶金協会昭和63年度春期大会講演概要集 (1988, 5)