超微細結晶型鉄基希土類 Fe_3B -Nd 磁石の高保磁力化

Improvements in the Coercivity of Iron-Based Nanocrystalline Low-Rare-Earth Fe_3B -Nd Permanent Magnets

金清裕和・広沢 哲

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

H. Kanekiyo and S. Hirose

Sumitomo Special Metals Co., Ltd., 15-17 Egawa 2-chome, Simamoto-cho, Mishima-gun, Osaka 618

Fe_3B -based Nd-Fe-B permanent magnetic materials containing Co and M as additives, where M is one of Al, Si, Cu, Ga, Ag, and Au, were prepared in an extremely low-rare-earth concentration range of around 4 atomic percent. The hard magnetic properties develop as a result of a heat treatment of rapidly solidified amorphous ribbons, which produces a metastable nanocrystalline structure consisting of Fe_3B and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Use of the additives considerably reduces the crystallite sizes, and consequently, the alloys attain higher coercivity than that obtained in alloys without the additives. Compaction-molded resin-bonded magnets produced from the Nd-Fe-B-Co-M materials have the following magnetic properties: $H_{\text{CJ}} = 300 \text{ kA/m} - 470 \text{ kA/m}$, $B_r = 0.7 \text{ T} - 0.9 \text{ T}$, and $(BH)_{\text{max}} = 50 \text{ kJ/m}^3 - 73 \text{ kJ/m}^3$. The typical values of the temperature coefficients of B_r and H_{CJ} of the bonded magnets are $-0.05\%/K$ and $-0.35\%/K$, respectively, in the 297 K-413 K range.

Key words: bonded magnet, Fe_3B , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocrystals, high remanence, rapid solidification, heat treatment

1. はじめに

近年、希土類磁石は順調に需要を延ばしており、特に希土類ボンド磁石は、形状の任意性、寸法精度に優れているなどの特徴を有し、磁石市場において、めざましい伸びをみせている。

このような背景のなか、Coehoorn らにより希土類濃度が低く、原料コスト、耐食性の面で、急冷凝固 Nd-Fe-B 磁石より有利な可能性を持っていると考えられる鉄基希土類ハード磁性材料が提案された¹⁾。この材料は、Nd-Fe-B 磁石に比べ、希土類量が 1/3 と少ない $\text{Nd}_4\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 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に熱処理を施して Fe_3B 相を準安定的に晶出されることにより作られる。またこのような合金組成においては、これも準安定的にしか存在しない

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が第 2 相として晶出し、この相により保磁力が発現していると考えられている。この材料は等方性でありながら、飽和磁化に対する残留磁化の比 (J_r/J_s) が 0.7~0.9 と高く、1T 以上の残留磁束密度 (B_r) を有する。しかし、固有保磁力 (H_{CJ}) が 240 kA/m 程度と低いため、ハード磁性材料としては実用化されていない。

我々は、この鉄基低希土類ハード磁性材料の特性を改善し、低コストボンド磁石原料としての可能性を追求することを目的として組成に検討を加え、種々の添加元素により結晶粒を微細化し保磁力を改善した。添加元素としては、Co, Al, Si, Cu, Ga, Ag, Au を検討した。以下に本材料の磁気特性と微視的組織、ならびに磁気特性を改善した鉄基低希土類ハード磁性材料のボンド磁石としての特徴を記す。

2. 実験方法

本実験では、単ロールを用いたメルツスピニング法により作製した急冷凝固薄帯に結晶化熱処理を施したものを試料とした。原料金属は、純度 99.8% の Nd, 99.9% 以上の Fe, Co, 99.5% 以上の B を使用した。

Table 1 に示した組成になるよう、原料金属を底部にオリフィス (直径 0.8 mm) を有する透明石英ノズルに入れ、Ar 雰囲気中において 1600 K 程度で高周波溶解した後、噴射圧 9.8 kPa (0.1 kgf/cm²) で高速回転する銅製ロール (ロール周速度 5~25 m/s) に噴射し急冷凝固薄帯を作製した。結晶化熱処理は、Ar 雰囲気中で 870 K~1000 K の温度範囲において 10 分間保持し行った。

一部の試料は、平均粒径約 150 μm に粉碎した後、2 wt% のエポキシ樹脂と混合・固化してボンド磁石とした。その際、成形圧力は約 590 MPa (6 ton/cm²) であった。得られたボンド磁石は約 6.0 Mg/m³ の密度を有していた。ボンド磁石の磁気特性は閉磁路型 B - H 曲線測定装置により測定した。着磁特性は、パーミアンス係数 (P_0) が 1 になるように成形した試料を 0.16 MA/m~4.0

Table 1 Composition and magnetic properties of iron-rich magnet materials based on $\text{Fe}_3\text{B}-\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ after optimal heat treatments

Composition (at. %)	Magnetic properties			
	H_{cJ} (MA/m)	B_r (T)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m ³)	H_k (MA/m)
$\text{Nd}_5\text{Fe}_{78.5}\text{B}_{18.5}$	0.19	1.31	108.4	0.084
$\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$	0.26	1.23	113.4	0.080
$\text{Nd}_4\text{Fe}_{75.5}\text{B}_{18.5}$	0.30	1.05	83.7	0.073
$\text{Nd}_5\text{Dy}_2\text{Fe}_{78.5}\text{B}_{18.5}$	0.41	0.96	80.2	0.072
$\text{Nd}_5\text{Fe}_{71.5}\text{Co}_5\text{B}_{18.5}$	0.33	1.02	90.3	0.080
$\text{Nd}_5\text{Fe}_{70.5}\text{Co}_5\text{Al}_1\text{B}_{18.5}$	0.33	1.15	110.2	0.094
$\text{Nd}_5\text{Fe}_{70.5}\text{Co}_5\text{Si}_1\text{B}_{18.5}$	0.32	1.19	118.5	0.097
$\text{Nd}_5\text{Fe}_{70.5}\text{Co}_5\text{Cu}_1\text{B}_{18.5}$	0.35	1.09	104.3	0.087
$\text{Nd}_5\text{Fe}_{70.5}\text{Co}_5\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$	0.34	1.18	121.0	0.100
$\text{Nd}_5\text{Fe}_{70.5}\text{Co}_5\text{Ag}_1\text{B}_{18.5}$	0.32	1.11	104.5	0.088
$\text{Nd}_5\text{Fe}_{70.5}\text{Co}_5\text{Au}_1\text{B}_{18.5}$	0.33	1.13	107.2	0.088
$\text{Nd}_5\text{Dy}_2\text{Fe}_{70.5}\text{Co}_5\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$	0.48	0.98	108.1	0.107

MA/m の範囲で低磁界からパルス着磁し、その都度、開磁路で残留磁束 Φ_0 を測定した。着磁率の印加磁界依存性は 4.0 MA/m で着磁したときの Φ_0 を 100% とし、0.16 MA/m ~ 4.0 MA/m で着磁した際の着磁率を Φ_0 の相対比として評価した。

結晶化前後の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 結晶化過程と微細組織

ロール周速度 20 m/s で急冷凝固した、 $\text{Nd}_5\text{Fe}_{70.5}\text{Co}_5\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$ と、それを Ar 気流中、853 K, 893 K, 973 K で 0.6 ks 加熱し、結晶化したものの粉末 X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。急冷凝固後はアモルファス相中に若干の結晶相を含んでいることが分かる。加熱温度が高くなるにつれ、 ∇ で示した Fe_3B 相、 $\circ$ で示した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\blacktriangledown$ で示した $\alpha\text{-Fe}$ 相のピークが大きくなり、結晶化が進むようすが分かる。これら粉末 X 線回折をした試料の磁気特性を VSM で測定したところ、急冷直後の試料と 853 K で熱処理した試料は保磁力をほとんど持たず、ソフトな磁気特性を示した。893 K で熱処理した試料は最も高い保磁力を示し、その磁気特性は $B_r = 1.17$ T, $H_{cJ} = 342$ kA/m, $(BH)_{\max} = 121$ kJ/m³ であった。973 K で熱処理した試料は $B_r = 1.0$ T, $H_{cJ} = 183$ kA/m, $(BH)_{\max} = 36$ kJ/m³ の磁気特性を示した。この結果から、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が析出する温度範囲で熱処理を施した場合

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of rapidly solidified $\text{Nd}_5\text{Fe}_{70.5}\text{Co}_5\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$ as a function of annealing temperature. The annealing time is 0.6 ks.

に、保磁力が発現することが分かる。

これら試料の TEM 観察写真を Fig. 2 に示す。急冷凝固直後の試料 (a) は、極めて微細な結晶らしきものを含んでいるが、X 線回折的には非晶質である。853 K で熱処理した試料 (b) には、数 nm の結晶の芽がところどころに見受けられ、結晶化の前駆段階と考えられる。最も高い保磁力が得られた 893 K で熱処理した試料 (c) は約 20 nm の粒径を持つ微結晶組織となっており、さらに高い温度で熱処理した 973 K の試料 (d) は結晶粒径がおおよそ 50 nm の組織となり、(c) に比べて、粒成長していることが分かる。この結果と先に記した X 線回折、および

Fig. 2 TEM photographs of rapidly solidified $\text{Nd}_5\text{Fe}_{70.5}\text{Co}_5\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$ as a function of the annealing temperature. The annealing time is 0.6 ks. (a) as melt-spun, (b) 853 K, (c) 893 K, (d) 973 K.

Fig. 3 Demagnetization curves of $\text{Nd}_5\text{Fe}_{70.5}\text{Co}_5\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$ and $\text{Nd}_5\text{Fe}_{76.5}\text{B}_{18.5}$ ribbons after optimal crystallization treatment.

VSMの結果から、最も高い保磁力は、適当な温度で結晶化熱処理をすることにより、 Fe_3B 相ならびに $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の微細組織が得られたときに発現することが分かった。

3.2 添加元素の影響

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 (VSMで測定) を Table 1 にまとめた。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、減磁曲線を持つ角形性の目安となる。本材料は、等方的な磁気的性質を有するにもかかわらず、1 T 前後の高い B_r を持つ。最も高い B_r は $\text{Nd}_5\text{Fe}_{78.5}\text{B}_{18.5}$ で得られたが、 H_{CJ} は 0.19 MA/m と低い。そこで保磁力の向上を目的に Nd の濃度を高める、Nd の一部を Dy で置換するなどを試みたところ、 H_{CJ} は増加したが、 B_r および $(BH)_{\max}$ が大きく低下した。これは H_k の低下が示すように減磁曲線の角形性が劣化したことによる。

つづいて添加元素による磁気特性の変化を調べたとこ

ろ、Fe の一部を Co, Al, Si, Cu, Ga, Ag, Au などの元素で置換すると、角形性の劣化を引き起こすことなく、 H_{CJ} を改善できることが分かった。特に Co と Ga を複合添加したものは、 H_k が極めて高く、 $\text{Nd}_5\text{Fe}_{70.5}\text{Co}_5\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$ の組成を持つ薄帯は最も高い $(BH)_{\max}$ (121 kJ/m³) を示す。

Co-Ga 複合添加組成と Nd-Fe-B 三元系の薄帯の減磁曲線を Fig. 3 に示す。 H_{CJ} , B_r 角形性とも改善されていることが分かる。最高の H_{CJ} (480 kA/m) は、 $\text{Nd}_3\text{Dy}_2\text{Fe}_{70.5}\text{Co}_5\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$ で得られた。三元系組成の Nd を Dy で置換したものに比べ、角形性が大きく向上しており $(BH)_{\max}$ は 108.1 kJ/m³ であった。

Fig. 3 で示した薄帯試料の組織を TEM により観察した結果を Fig. 4 に示す。Nd-Fe-B 三元系 (a) の平均結晶粒径が約 50 nm なのに対して、Co と Ga を添加した (b) の試料の結晶粒径はおおよそ 20 nm と微細化していた。

3.3 ボンド磁石

優れた磁気特性の得られた Co-Ga 複合添加材を用い、圧縮成形でボンド磁石を作製した。Table 2 に、組成、比重、ならびに磁気特性を薄帯での測定値と比較して記す。薄帯の比重はインゴット値 7.5 Mg/m³ と同じと仮定した。 H_k の値が示すようにボンド磁石の角形性が薄帯と比べて劣るのは、ボンド磁石内部の磁気的空隙に生じる内部反磁界が原因であると考えられる。

Table 2 に示したボンド磁石の減磁特性曲線 ($B-H$ 曲線) を、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型ボンド磁石 (MQ1)、ハードフェライト磁石およびアルニコ磁石の 293 K における典型的な減磁特性曲線と比較して Fig. 5 に示す。MQ1 は GM 社製 MQP-B に約 2 wt% のエポキシ樹脂を混合し、成形圧力約 590 MPa で圧縮成形した後、150°C で固化した。密度は 5.8 Mg/m³ であった。 $P_c=3\sim 10$ になるような

形状であれば、 Fe_3B 基低希土類ボンド磁石は、最も高い磁束を取り出せることが分かる。

Table 2 に示したボンド磁石の温度特性を Fig. 6 に示す。298 K から 413 K の温度係数は、 H_{CJ} が $-0.35\%/K$ 、 B_r が $-0.05\%/K$ であった。 B_r の温度係数は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を主相とする MQP-B ($-0.1\%/K$) よりも優れた値を示す。 Fe_3B 基磁石の主相である Fe_3B のキュリー温度が 786 K と、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (586 K) より高いことがその理由と考えられる。一方、 H_{CJ} の温度係数は MQP-B ($-0.4\%/K$) とほぼ同様の値を示す。これは、 Fe_3B 基磁石の保磁力が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相により発現しているためと考えられる。

Table 2 に示したボンド磁石と Fig. 5 に用いた MQ1 の着磁特性曲線を Fig. 7 に示す。95% 着磁に要する着磁磁界は、MQ1 が 2.1 MA/m 必要なのに対し、 Fe_3B 基ボンド磁石は 1.1 MA/m であり、MQ1 に比べ着磁しやすい。

Fe_3B 基磁性粉のマイナーループを Fig. 8 に示す。リコイル透磁率が大きく、 H_{CJ} 程度の減磁界を与えても磁化は J_r の 70% 程度までリコイルする。

4. 考 察

前章で、Co, Al, Si, Cu, Ga, Ag, Au を添加することで、結晶粒の微細化と磁気特性の改善とが実現されるこ

とが分かった。前述したように、 Fe_3B 基磁石は磁気的には等方性でありながら、飽和磁化に対する残留磁化の比 J_r/J_s が極めて高く、1 T 以上の B_r を持つ。微結晶組織を有するこの磁石では、各結晶粒子間の粒界を介して強い交換相互作用が働き、磁気的な飽和状態から磁化反転する過程で、強い粒子間相互作用で結ばれた各結晶粒が一斉に磁化反転を起こし、角形性の優れた減磁曲線が得られると考えられる。例えば一軸異方性をもち粒子間交換結合で結合した等方性微結晶集合体は組織の微細化が進ほど結晶粒の表面積が増し、交換相互作用が大きくなることで角形性が向上するという計算結果がある²⁾。したがって、上記の添加元素による結晶組織の微細化が J_r/J_s および B_r の向上と減磁曲線の角形性が増したことの要因であると考えられる。

一方、 Fe_3B 基磁石は高い磁気異方性を有する $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を主相とする MQ 磁石などとは異なり、容易面異方性を持つソフト磁性の Fe_3B ³⁾ の微細組織中に、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の粒子が分散している新しいタイプの磁石と考えられる。このような磁石の場合、微細なソフト磁性粒子は、交換相互作用で互いに結合するだけでなく、分散して存在する微細なハード磁性相とも結びつく。その結果、着磁状態ではハード磁性相に支えられる形でソフト磁性相の磁気モーメントがハード磁性相の磁気モーメントと同じ方向を向くというモデルが Kneller と Hawig により提案されている⁴⁾。Fig. 8 の特異なリコイル挙動は減磁界中において、ソフト磁性である Fe_3B 粒子内で非コヒーレント磁化回転による磁化反転が起こり、減磁界を取り除くと再びまだ磁化反転していない $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の磁気モーメントと同じ方向に磁化が回転するためと考えられる。

また Fe_3B 基磁石の H_{CJ} が Nd の一部を Dy で置換することで改善されるのは Dy により、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の磁気異方性が高まるためと考えられる。

低希土類組成の Nd-Fe-B 磁石としては、TDK のグループにより希土類の一部を Zr もしくは Nb で置換することで、低希土類 (6 at%~10 at%) ながら $H_{\text{CJ}} \geq 650$ kA/m、 $(BH)_{\text{max}} = 70 \text{ kJ/m}^3 \sim 150 \text{ kJ/m}^3$ の磁気特性を

Fig. 4 TEM photographs of (a) $\text{Nd}_5\text{Fe}_{76.5}\text{B}_{18.5}$ and (b) $\text{Nd}_5\text{Fe}_{70.5}\text{Co}_5\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$ ribbons after optimal crystallization treatment.

Table 2 Density and magnetic properties of ribbons after optimal crystallization treatment and those of compaction-molded resin-bonded magnets

$\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{73}\text{Co}_3\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$	ρ (Mg/m^3)	Br (T)	HcJ (MA/m)	(BH)max (kJ/m^3)	Hk (MA/m)
Crystallized ribbon	7.5	1.20	0.34	127.75	0.104
Bonded magnet	6.0	0.86	0.31	66.07	0.068

Fig. 5 Comparison of B - H demagnetization curves of the improved Fe_3B -based bonded magnet and typical permanent magnets.

Fig. 6 Temperature dependence of the demagnetization curves of bonded magnets produced from $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{73}\text{Co}_3\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$.

得たという報告がある^{5), 6)}. この合金系の金属組織は 20 nm~60 nm の粒径をもつ微細粒子からなり、超微細組織を有する Nd-Fe-B 磁石という点では Fe_3B 基磁石と同類であるが、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を主相としている点で Fe_3B 基磁石とはタイプの異なる磁石であるといえる. 温度特性を比較すると H_{CJ} の温度係数はほぼ同じ値を示しているのに対し、 B_r の温度係数は TDK のグループによる Nd-Fe-B 磁石では $-0.08\%/K$ 、 Fe_3B 基磁石では $-0.05\%/K$ と異なる. これは磁化を担う相が Fe_3B 基磁石は Fe_3B であるのに対し、TDK のグループによる Nd-Fe-B 磁石は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ であるためと考えられる.

Fig. 7 Dependence of the relative open flux on the magnetizing force in the $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{73}\text{Co}_3\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$ bonded magnet and MQ1 (MQP-B).

Fig. 8 Successive minor loops of the $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{73}\text{Co}_3\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$ magnetic powder.

5. まとめ

Co, Al, Si, Cu, Ga, Ag, Au の添加により結晶組織を微細にし、 Fe_3B 基低希土類磁石の磁気特性を改善した. Co, Ga 等を複合添加した組成で圧縮成形ボンド磁石を作製したところ、磁性粉の充填率約 80% で、 $H_{\text{CJ}}=300$ kA/m~470 kA/m、 $B_r=0.7$ T~0.9 T、 $(BH)_{\text{max}}=50$ kJ/m³~73 kJ/m³ の特性を得た. Fe_3B 基低希土類磁石の特徴を以下に記す.

1. 高い磁束密度 (磁性粉で $B_r \geq 0.9$ T) を有する等方性磁石であること.
2. 優れた温度特性 (298 K~413 K での温度係数は B_r が $-0.05\%/K$ 、 H_{CJ} が $-0.35\%/K$).
3. 低希土類組成 (希土類濃度は 5 at% 以下).
4. 保磁力まで減磁しても磁化が 70% 程度まで回復すること.

上記の特徴を持つ Fe_3B 基低希土類磁石は、今後、高い磁束密度や複雑な着磁を要求される応用分野における新しいボンド磁石原料として期待される。

文 献

- 1) R. Coehoorn, D.B. Mooij and C. de Waard: *J. Magn. Magn. Mat.*, **80**, 101 (1989).
- 2) H. Fukunaga and H. Inoue: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1347 (1992).
- 3) W. Coen, F. Hakkens, R. Coehoorn, D. B. de Mooij, C. de Waard: *J. Magn. Magn. Mat.*, **96**, 189 (1991).
- 4) E. F. Kneller and R. Hawig: *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 3588 (1991).
- 5) T. Yoneyama, O. Kohmoto and K. Yajima: 9th International Workshop on Rare Earth Magnets, pp. 495~502, Bad Soden, FRG (1987).
- 6) H. Nakamura, A. Fukuno and T. Yoneyama: 10th International Workshop on Rare Earth Magnets, pp. 315~322, Kyoto, Japan (1989).

1992 年 11 月 11 日受理, 1993 年 2 月 2 日採録