研 究

(Pr, Dy)-(Fe, Co)-B系急冷薄帯磁石の磁気特性並びに
それらのボンド磁石の磁気特性*山元 洋**, 永倉 充**, 堀 国彦**
小澤 芳明**

Hiroshi Yamamoto, Mitsuru Nagakura, Kunihiro Hori and Yoshiaki Ozawa:
Magnetic Properties of Melt-Spun (Pr, Dy)-(Fe, Co)-B System Alloys and Their Bonded
Magnets.

In melt-spun ribbon of (Pr, Dy)-(Fe, Co)-B system alloys prepared by the single roller method, the effects of composition, substrate surface velocity on the magnetic properties were studied, and their bonded magnets were made of the optimum-quenched ribbons for $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, $\text{Pr}_{15}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77}\text{B}_8$, and $(\text{Pr}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77}\text{B}_8$ alloys.

Values of a maximum energy product in $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, $\text{Pr}_{15}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77}\text{B}_8$ and $(\text{Pr}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77}\text{B}_8$ ribbons prepared at a substrate surface velocity of 11.8 m/s were obtained 98.3 kJ/m³, 97.4 kJ/m³ and 97.8 kJ/m³ respectively. X-ray diffraction patterns from ribbons show a mixture of an amorphous and a fine crystalline phase.

The best magnetic property obtained for these bonded magnets was $(\text{BH})_{\text{max}} = 64.8 \text{ kJ/m}^3$ in $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ composition.

It was known that the temperature coefficients of B_r and H_{CB} were improved by Co substitution for Fe and Dy for Pr.

(Received December 3, 1987)

I 結 言

Pr-Fe-B 系急冷薄帯磁石¹⁻⁵⁾は、Nd-Fe-B 系⁶⁻⁹⁾同様優れた磁石特性を有する。また、これら薄帯はボンド磁石の素材として注目を集めている。

本実験は、まだ詳細に検討されていない Pr-Fe-B 系合金を取り上げ、組成、急冷条件等が磁気的性質にどのような影響を与えるかについて実験を行った。さらに、Pr の一部を Dy で、Fe の一部を Co で置換した試料についても調べた。また、等方性ボンド磁石は、これら薄帯を粉碎したものをを用いて作製し、磁気特性並びに温度特性について種々実験検討した。

II 実験方法

実験に用いた原材料は Pr, Dy, Fe, Co, B 金属で、純度は B 金属で 99.53%, 他はすべて 99.9% である。組成は $\text{Pr}_x\text{Fe}_{100-x-y}\text{By}$ において X を 11~25, Y を 4~12 まで変化させたものと、 $\text{Pr}_{15}(\text{Fe}_{1-w}\text{Co}_w)_{77}\text{B}_8$ において W を 0~0.25 まで、さらに $(\text{Pr}_{1-z}\text{Dy}_z)_{15}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77}\text{B}_8$ において、Z を 0~0.2 まで変化させたものである。

実験は上記組成になるように原材料を秤量し、これらを高周波溶解炉を用いて Ar ガス雰囲気中で溶解し、真空吸い上げ法により $\phi 5 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$ の棒状インゴット

を作製した。薄帯の作製は、グローブボックス中 (Ar ガス雰囲気) で各組成の母合金を石英射出管に入れ、高周波溶解 (1250~1350 °C) した後、エアシリンダーで下降させ、回転ロール表面上に射出する片ロール液体急冷法により行った。石英射出管は、オリフィス径が 0.5 mm のものを使用し、射出時には高純度 Ar ガスを用い、射出ガス圧は、39.2 KPa 一定とした。また、用いた片ロールは、 $\phi 150 \text{ mm}$ の Cr メッキを施した銅製のものである。試料作製時のロール周速度は 3.9~31.4 m/s まで変化させた。等方性ボンド磁石は、これら薄帯を 149 μm 以下に粉碎し、結合剤としてエポキシ樹脂を使用し、784 MPa のプレス圧で圧縮成形した。

薄帯試料の磁気特性並びにキュリー温度、ボンド磁石の温度特性については振動試料型磁力計を用い、非晶質試料の結晶化温度の測定は示差熱分析計で行った。また、ボンド磁石の磁気特性については、高感度自記磁束計を用いた。すべての薄帯並びにボンド磁石の磁気測定に際しては、4800 KA/m のパルス着磁後を行った。また、結晶構造は粉末 X 線回折法により考察した。

III 実験結果並びに考察

Fig. 1 は $\text{Pr}_x\text{Fe}_{92-x}\text{B}_8$ 系急冷薄帯の組成と磁気特性の関係を示す。この時のロール周速度は 11.8 m/s 一定で行った。図中の $\sigma_{960\text{k}}$ は、試料に 960 KA/m の磁場を印加した時の磁化の強さである。図から知られるように、 $\sigma_{960\text{k}}$, σ_r は Pr 量増加にともなって低下する傾向が

* 昭和62年11月本協会秋季大会にて発表，昭和62年12月3日受理。

** 明治大学工学部電気工学科，〒214 川崎市多摩区東三田1-1-1。

Fig. 1 Magnetic properties of melt-spun $Pr_xFe_{92-x}B_8$ system alloys. ($V_s=11.8$ m/s)

認められた。また H_{CB} , $(BH)_{max}$ は, Pr 量 $X=15$ 組成で最高となり, その組成より Pr 量を増加又は減少させた組成では, 特性は低下することが知られた。

次に Fig. 2 は, B 量を変化させた $Pr_{15}Fe_{85-y}B_y$ 系急冷薄帯の組成と磁気特性の関係を示している。図より σ_{960k} , σ_r は, B 量増加に伴って減少する傾向が認められた。また H_{CB} , $(BH)_{max}$ は B 量 $Y=8$ 組成で最高を示し, この組成より B 量を増加又は減少させた組成では, 特性は低下することが知られた。これら B 量を変化させた時の X 線回折の結果から, B 量 $Y=4 \sim 10$ までは回折線に大きな変化は見られなかった。しかし, B 量 $Y=12$ 組成では回折線強度が著しく低下しており, ハローパターン

Fig. 2 Magnetic properties of melt-spun $Pr_{15}Fe_{85-y}B_y$ system alloys. ($V_s=11.8$ m/s)

Fig. 3 Magnetic properties of melt-spun $Pr_{15}Fe_{77}B_8$ alloy as a function of the substrate surface velocity.

ンに近くなり非晶質状態に近づいていると考えられる。

次に最高の磁気特性の組成について周速度の影響について検討した。Fig. 3 は, $Pr_{15}Fe_{77}B_8$ 薄帯のロール周速度と磁気特性の関係である。図より, σ_{960k} は周速度が増すにつれて上昇する傾向が認められる。また σ_r , H_{CB} , $(BH)_{max}$ は, ロール周速度 11.8 m/s の時最大となり, これより高速度又は低速度側では特性は低下することが知られた。なお, 11.8 m/s で作製した試料は, 長さ 0.5 ~ 1.5 m, 幅 1 ~ 2 mm, 厚さ 10 ~ 20 μ m であり, $(BH)_{max}$ は 98.3 kJ/m³ を得た。

Fig. 4 は, $Pr_{15}Fe_{77}B_8$ 薄帯の各ロール周速度に対する X 線回折図形である。図から知られるように, 周速度が増すにつれて回折線強度は弱くなる傾向が認められる。31.4 m/s で作製した試料では, ハローパターンになっ

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of melt-spun $Pr_{15}Fe_{77}B_8$ alloy as a function of the substrate surface velocity.

Photo. 1 S.E.M. micrograph of melt-spun $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ alloy ribbon. ($V_s=11.8$ m/s)

Photo. 2 S.E.M. micrograph of melt-spun $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ alloy ribbon. ($V_s=31.4$ m/s)

ておりほぼ非晶質状態と考えられる。これらの結果から、良好な磁気特性が得られたものの構造は、非晶質中に微細な $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型正方晶化合物が分散重畳していることが知られた。

Photo. 1 は、最高の磁気特性が得られた $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 薄帯の S. E. M. 像である。写真より粒径が $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ の単磁区粒子に近いものがみられる。Mishra¹⁰⁾, Pinkerton¹¹⁾ 等は、Nd-Fe-B 系で透過電顕により詳細に組織観察を行った結果、最適な急冷条件で作製した試

Fig. 5 Magnetic properties of melt-spun $\text{Pr}_{15}(\text{Fe}_{1-w}\text{Co}_w)_{77}\text{B}_8$ system alloys. ($V_s=11.8$ m/s)

Fig. 6 Curie temperature versus Co content in melt-spun $\text{Pr}_{15}(\text{Fe}_{1-w}\text{Co}_w)_{77}\text{B}_8$ system alloys. ($V_s=11.8$ m/s)

料は微細な $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の周囲を Nd リッチ非晶質膜が取り巻いており、これがピンニングサイトとして強く働き大きな保磁力が得られることを報告している。本実験においても、この粒子が大きな保磁力の原因となっていると考えられ、また、この場合の保磁力理論もピンニング機構によるものと考えられる。

Photo. 2 は 31.4 m/s で作製した $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 薄帯の S. E. M. 像である。写真で見られるように、微細な組織となっているが、この試料は X 線回折では非晶質であるので、微細組織についての詳細はよくわからない。

次に Fe の一部を Co で置換した薄帯磁石について検討した。Fig. 5 は、 $\text{Pr}_{15}(\text{Fe}_{1-w}\text{Co}_w)_{77}\text{B}_8$ 系薄帯の Co 置換量と磁気特性の関係である。図にみられるように $(\text{BH})_{\text{max}}$ は Co 量増加に伴い減少する傾向が認められるが、 $W=0.1$ まではそれほど大きな減少を示していない。しかし、 $W=0.2, 0.25$ では大きく特性は低下することが知られた。Co 置換量別の X 線回折図形の結果からは、回折線強度、反射面は Co 置換によって大きな変化は見られなかったが、回折線の角度は若干高角度側へシフトしている。さらに Co 置換することによって格子定数は

Fig. 7 Magnetic properties of melt-spun $(\text{Pr}_{1-z}\text{Dy}_z)_{15}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77}\text{B}_8$ system alloys. ($V_s=11.8$ m/s)

Fig. 8 D.T.A. curve for melt-spun $(\text{Pr}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77}\text{B}_8$ alloy. ($V_s=31.4$ m/s)

Co 置換しない場合の $a=0.883$ nm, $c=1.225$ nm に比べて, Co 置換量 $w=0.25$ 組成では $a=0.881$ nm, $c=1.222$ nm と若干減少することが知られた. Co 量 $W=0.1$ の $(\text{BH})_{\text{max}}$ は置換しないものに比べて若干劣るが, 97.4 kJ/m³ を得た.

Fig. 6 は, Co 置換量とキュリー温度の関係を示す. この図よりキュリー温度は, Nd 系のものと同様 Co 量増加に伴って直線的に上昇することが知られた. Co 置換量 $W=0.1$ のキュリー温度は, 386°C であり, Co を置換していないものと比べて約 80°C 上昇していることが知られた.

以上により Fe の一部を Co で置換することにより, キュリー温度が上昇することが知られたが, さらに磁気特性改善を目的に, Pr の一部を Dy で置換した薄帯磁石について検討した. Fig. 7 は, $(\text{Pr}_{1-x}\text{Dy}_x)_{15}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77}\text{B}_8$ 系薄帯の組成と磁気特性の関係を示す. この図より $\sigma_{960\text{K}}$, σ_r は Dy 置換量の増加に伴って減少する傾向が認められる. また H_{CB} , $(\text{BH})_{\text{max}}$ は Dy 量 $Z=0.05$ の時に若干上昇し, 以後 Dy 量増加に伴って減少することが知られた. これらの結果, 薄帯の場合は Dy 置換量は少ない方がよいことが知られる.

Fig. 8 は $(\text{Pr}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77}\text{B}_8$ 組成において, ほぼ非晶質と考えられる周速度 31.4 m/s で作製した試料の D.T.A. 曲線である. この図にみられるように, 非晶質試料での若干の結晶化の始まる温度は 445°C であり, 492°C より急激な結晶析出が始まり, 発熱ピ

Fig. 9 Temperature dependence of magnetization for melt-spun $(\text{Pr}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77}\text{B}_8$ alloy. ($V_s=31.4$ m/s)

Fig. 10 Temperature dependence of $(\text{Pr}\cdot\text{Dy})\text{-(Fe}\cdot\text{Co)-B}$ system bonded magnets.

ークは 580°C であった. これらは非晶質試料を熱処理した X 線回折の結果とほぼ一致した.

Fig. 9 は, Fig. 8 と同組成, 同速度で作製した試料の σ -T 曲線である. この図より, 非晶質相のキュリー温度は 242°C , 結晶質相のキュリー温度は 385°C であり, $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 組成と比較して約 80°C 上昇していることが知られた.

Table. 1 は主要組成のボンド磁石の特性表である. 表より H_{CJ} を除いて特性は Co 置換により低下し, さらに Dy 置換により低下している. このことは置換によって, わずかに角形が劣化したためである.

Fig. 10 に主要組成のボンド磁石の温度変化に対する B_r , H_{CB} の減少率を示す. この図より Fe の一部を Co に置換した磁石は, しない磁石と比べて B_r , H_{CB} の温度減少率は小さくなり, さらに Pr の一部を Dy に置換することによって, Co 置換だけのものと比較しても B_r , H_{CB} ともに温度減少率は小さくなることが知られた. これらの主たる原因は, Co 置換はキュリー温度の上昇と考えられるが, Dy 置換については, 反強磁性結合¹²⁾が要因であるとも言われているがよくわからない.

Table 1 Magnetic properties of the bonded magnets.

Composition	B_r (T)	H_{CJ} (kA/m)	H_{CB} (kA/m)	$(B\cdot H)_{\text{max}}$ (kJ/m ³)
$\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$	0.610	1456	432	64.8
$\text{Pr}_{15}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77}\text{B}_8$	0.595	1528	420	62.1
$(\text{Pr}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77}\text{B}_8$	0.580	1792	416	60.3

IV 結 言

以上, (Pr, Dy)-(Fe, Co)-B 系急冷薄帯磁石は, Nd-Fe-B 系同様良好な磁気特性を示すことが知られた。また等方性圧縮ボンド磁石では, Co, Dy 置換によって磁石特性は若干劣るが, 温度特性が改善されることがわかった。

文 献

- 1) J. J. Becker: IEEE Trans. Mag., **MAG-18** (1982), 1451; J. Appl. Phys., **55** (1984), 2067.
- 2) G. C. Hadjipanayis, R. C. Hazelton and K. R. Lawless: J. Appl. Phys., **55** (1984), 2073.
- 3) J. J. Becker and R. A. Overfelt: IEEE Trans. Mag., **MAG-20** (1984), 1596.
- 4) R. C. Hazelton, G. C. Hadjipanayis, K. R. Lawless and D. J. Sellmyer: J. Magn. Mag. Mater., **40** (1984), 278.
- 5) Y. F. Tao and G. C. Hadjipanayis: J. Appl. Phys., **57** (1985), 4103.
- 6) J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton: Appl. Phys. Lett., **44** (1984), 148; J. Appl. Phys., **55** (1984), 2078.
- 7) R. W. Lee, E. G. Brewer and N. A. Schaffel: IEEE Trans. Mag., **MAG-21** (1985), 1958.
- 8) 福永, 井原, 成田: 日本応用磁気学会誌, **10** (1986), 229.
- 9) 山元, 永倉, 宮内, 堀: 日本応用磁気学会誌, **11** (1987), 229.
- 10) R. K. Mishra: J. Magn. Mag. Mater., **54-57** (1986), 450.
- 11) F. E. Pinkerton: IEEE Trans. Mag., **MAG-22** (1986), 922.
- 12) Y. Xiao, K. J. Strnat, H. F. Mildrum and A. E. Ray: Digests of the Intermag Conference, BC-05 (1987).