結晶化 Nd-Fe-B 薄帯の磁気特性に及ぼす 結晶化条件の影響

Effects of Crystallization Conditions on Magnetic Properties of Crystallized Nd-Fe-B Ribbons

福永博俊・井原慶太*・成田賢仁**

長崎大学工学部, 長崎市文教町 1-14 (☎852)

*九州大学工学部, 福岡市東区箱崎 6-10 (☎810)

**中部大学工学部, 春井市松本町 1200 (☎487)

H. Fukunaga, K. Ihara*, and K. Narita**

Faculty of Engng., Nagasaki Univ.,
14, Bunkyo-cho, 1 chome, Nagasaki, 852

*Faculty of Engng., Kyushu Univ.,
10, Hakozaki 6 chome, Higashi-ku, Fukuoka, 812

**Faculty of Engng., Chubu Univ.,
1200, Matsumoto cho, Kasugai, 487

Effects of crystallization conditions on magnetic properties have been investigated in amorphous Nd-Fe-B ribbons. Amorphous $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}$ ribbons were obtained by the single roller quenching technique. These ribbons, which have improved ductility and tensile strength, are soft magnetically in the as-prepared state and can be hardened by crystallization. It is found that short time annealing at high temperature is desirable for crystallization to obtain good hard magnetic properties. X-ray diffraction analyses and SEM observations have revealed that flash crystallization results in precipitation of sub-micron $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ micro-crystals whose sizes are nearly that of a single domain particle, and in extremely high coercive force. Excessive annealing at high temperature causes growth of crystallites and reduction of coercive force. The ribbons crystallized in the best condition are magnetically isotropic and have B_r of 7kG and $(BH)_{\text{max}}$ of 10.2 MGOe when magnetized by a pulse field of about 30 kOe.

1. ま え が き

最近, 希土類-Fe-B 系の合金が優れた磁石特性を有することが示され^{1),2)} 注目を集めている. この合金の磁気的硬化の方法としては, (a) 焼結による方法¹⁾, (b) 超急冷時の冷却速度制御による方法²⁾, (c) 非晶質状態からの結晶化による方法³⁾ がある. この中で (c) の方法による研究は比較的少なく, 結晶化の最適条件などの詳細は知られていない.

一方, 我々は従来より加工性の磁石を開発する立場から, 非晶質合金の結晶化による磁石材料の開発を試みてきた⁴⁾. この方法は, (i) 非晶質化により加工性が改善される, (ii) 結晶化の際に結晶粒径の制御が容易, (iii) 準安定相も利用できる, などの長所があり有力な磁気的硬化手段の1つと考えられる.

そこで, 本研究では非晶質状態からの結晶化による磁気的硬化の手法を Nd-Fe-B 合金に適用し, 優れた磁石特性を得るための結晶化条件を明確にするとともに, その際の析出相, 析出結晶粒径にも検討を加えたのでその結果を報告する.

2. 非 晶 質 化

$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}$ の組成を有する母合金をアルゴンガスを満たした石英管中で溶解し, 銅ロールを用いた片ロール法により薄帯化した. ロールは大気中に設置されており, 雰囲気制御は行っていない. 低速冷却された薄帯では表面酸化層が肉眼でも観察されるが, 非晶質化する程高速冷却された薄帯は銀白色を呈している.

種々のロール速度 (V_s) で得られた薄帯の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す. $V_s=27\text{m/s}$ で冷却された薄帯では明確な回折線が観察されるが, $V_s=42\text{m/s}$ ま

* 現所属: 松下電器産業(株)

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of rapidly quenched $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}$ ribbons.

Fig. 2 Coercive force of as-prepared $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}$ ribbons as a function of roll velocity.

でロール速度が上昇すると回折線が不明瞭となり、 $V_s = 84 \text{ m/s}$ ではブロードな山のみが観察される。Fig. 2 には保磁力 (iH_c) のロール速度依存性を示す。低速冷却の薄帯は大きな保磁力を示すが $V_s = 42 \text{ m/s}$ 以上では $iH_c \approx 0$ となる。Fig. 1 と Fig. 2 の結果より、 $V_s = 40 \sim 80 \text{ m/s}$ の領域で結晶質から非晶質へと変化すると考えられる。

前節で述べたように、非晶質化により機械特性の改善が期待される。そこで、薄帯の最小曲げ直径 (MBD)、MBD と薄帯厚の比 (MBD/d)、および引っ張り強度を V_s の関数として測定した結果が Fig. 3 である。 V_s の増加とともに、MBD、MBD/d は急激に減少し、引っ張り強度は増加する。 $V_s = 84 \text{ m/s}$ で冷却した非晶質

Fig. 3 Tensile strength, minimum bending diameter (MBD), and ratio of minimum bending diameter to ribbon thickness (MBD/d) as a function of roll velocity.

$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}$ 薄帯の引っ張り強度は焼結 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 合金¹⁾ のその 4 倍以上となる。これらのことより、Nd-Fe-B 合金でも比晶質化による機械的性質の改善が確認されたが、打ち抜き加工のできる程の薄帯は得られなかった。

3. 結晶化と磁気的硬化

十分高速で冷却された薄帯は非晶質で硬質磁性を示さない。そこでこの薄帯を結晶化により硬化させた。結晶化の試料としては、わずかに結晶質部分が残っているが多くの部分が非晶質化しており比較的長尺のものの得られる $V_s = 42 \text{ m/s}$ で冷却した薄帯を用いた。

Fig. 4 には結晶化後に 15 kOe の磁界で着磁した際の保磁力 (iH_c) の熱処理時間依存性を示す。処理前の iH_c は零である。熱処理は挿入図に示すように約 5 分で目的温度まで昇温し、一定時間 (t_a) 保持した後、油中に急冷する方法で行った。図の横軸は t_a で取ってある。 600°C の熱処理では iH_c は $t_a = 5$ 分で最大となりその後減少するが、 700°C 以上では減少の傾向のみ観察され、目的温度まで昇温した後直ちに急冷した際に最大の iH_c が得られる。Fig. 5 には各温度での結晶化によって得られる最大の iH_c を示す。 iH_c は 750°C での結晶化の際に最大となり、 15 kOe の逆磁界では磁化反転を起こせなかった (挿入図)。

以上のように、我々の薄帯では 750°C での結晶化により最も大きな保磁力を得ることができた。そこでこの温度での結晶化についてより詳細な検討を行った。Fig. 6 には 750°C で結晶化した際の減磁曲線の変化の様子を示

Fig. 4 Coercive force of crystallized $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}$ ribbons as a function of annealing time for crystallization. The inset shows variation of temperature during annealing schematically.

す。実線で示されるように、時間とともに保磁力の低下と減磁曲線の形状変化が見られる。しかしながら、Fig. 7に示したX線回折パターンには $t_a = 0 \sim 20$ 分の範囲では大きな変化は認められない。この間の主要な析出相は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (図中白抜き三角)であり、他に $\text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$ の回折線⁵⁾(図中半白抜き三角)も認められる。これらの相は焼結 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 磁石にも存在している相である⁵⁾。さらに60分程度まで熱処理を進めると新しい相(図中黒三角)が顕著となってくる。これらのことより、 $t_a =$

Fig. 5 Maximum coercive force as a function of annealing temperature for crystallization.

Fig. 6 Demagnetization curves of $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}$ ribbons crystallized at 750°C . Solid lines; magnetized in a field of 15 kOe. Broken line; magnetized in a pulse field of about 30 kOe.

0～20分の範囲の熱処理で生じる iH_c の変化を析出相の変化だけで説明するのは困難であり、結晶粒径の変化などを考慮しなければならない。

750°C で結晶化した薄帯のSEM像をFig. 8に示す。(a)に見られるように昇温後直ちに急冷した試料ではサブミクロンの析出粒が観察されるが、(b)に見られるように20分間熱処理した試料では析出粒は $10\mu\text{m}$ 程度まで成長している。 Nd-Fe-B 磁石で大きな保磁力の原因となっている $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の単磁区粒径は $0.3\mu\text{m}$ 程度と予測されている⁶⁾ので、 $t_a = 0$ 分の熱処理で析出する結晶の粒径は単磁区粒径に近いものである。したがって、単磁区粒径に近い結晶の析出した微細構造のもとで大きな保磁力が得られ、結晶粒径の増大とともに保磁力が減少すると理解される。さらに熱処理を加えれば $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相は消失し、 iH_c は激減する。焼結磁石と比較すると¹⁾、最適結晶化条件のもとで結晶化された薄帯の結晶粒径はかなり小さく、保磁力は大きくなっている。

本研究で得られた結晶化磁石は保磁力が大きいため我々の実験装置では十分に着磁できず、得られる特性は着磁磁界に依存する。約30 kOeのパルス着磁を行なった際に得られる減磁曲線をFig. 6に破線で示している。特性は等方的で $B_r = 7\text{ kOe}$ 、 $(\text{BH})_{\text{max}} = 10.2\text{ MGOe}$ であった。

4. まとめ

本研究では非晶質 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}$ 薄帯を結晶化して磁気

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}$ ribbons crystallized at 750°C .

的硬化させる際の結晶化条件に検討を加えた。その結果は以下のごとく要約できる。

- (1) $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}$ 合金を十分高速で急冷することにより非晶質化できる。非晶質薄帯は軟磁性を示し、その機械的特性は結晶質薄帯に比べて優れている。
- (2) 非晶質薄帯を結晶化することにより磁氣的硬化できる。結晶化は高温・短時間で行うのが良い。
- (3) 高温・短時間の結晶化により単磁区粒径に近い $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が析出し大きな保磁力を発生する。
- (4) 結晶化磁石は等方性で、その最大エネルギー積は 10 MGOe (30 kOe パルス着磁) を越える。

結晶化磁石は等方性であるため大きな保磁力の割にはエネルギー積が小さい。結晶化の際の析出粒方位の制御が今後の課題と言えるであろう。

本研究を進めるに当たり、SEM での観察を御指導下さった九州大学の手島昇技官、希土類金属の性質について御教示下さった住友特殊金属㈱の山本日登志氏に感謝の意を表します。

Fig. 8 SEM micrographs of $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}$ ribbons crystallized at 750°C .

文 献

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Tagawa, H. Yamamoto, and Y. Matuura: *J. Appl. Phys.*, **55**, 2083 (1984).
- 2) J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton: *J. Appl. Phys.*, **55**, 2078 (1984).
- 3) N. C. Koon, and B. N. Das: *J. Appl. Phys.*, **55**, 2063 (1984).
- 4) H. Fukunaga, and K. Narita: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 1596 (1984).
- 5) M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, and Y. Matuura: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 1584 (1984).
- 6) J. D. Livingston: *J. Appl. Phys.*, **57**, 4137 (1985).

1985年12月28日受理, 1986年2月27日採録