Nd-Fe-Co-B-V 系急冷薄帯の磁気特性に及ぼす熱処理の影響

Effect of Annealing Treatment on Magnetic Properties of Melt-Spun Nd-Fe-Co-B-V Ribbons

山元 洋・永倉 充・勝野 徹・山口岳人

明治大学理工学部, 川崎市多摩区東三田 1-1-1 (〒214)

H. Yamamoto, M. Nagakura, T. Katsuno and T. Yamaguchi

School of Science and Technology, Meiji University, 1-1, Higashimita 1-chome, Tama-ku, Kawasaki 214

Amorphous ribbons of $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{7.5}\text{V}_{1.5}$ alloy were prepared at a substrate surface velocity of 20.7 m/s by the single roller rapid-quenching method, and the effect of annealing treatment on the magnetic properties was studied. The optimum annealing condition was at 650°C for 5 min, and then the value of $(BH)_{\text{max}}$ of crystallized ribbon was 148.6 kJ/m³. From TEM observation, the fine grains of the ribbons crystallized from the amorphous state was from 25 to 33 nm in diameter. The temperature coefficients (from 25 to 125°C) of B_r and H_{cJ} for ribbon crystallized of $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{7.5}\text{V}_{1.5}$ alloy were $-0.083\%/^{\circ}\text{C}$ (reversible) and $-0.375\%/^{\circ}\text{C}$ (irreversible), respectively. The maximum energy product obtained in $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{7.5}\text{V}_{1.5}$ bonded magnet prepared by using the ribbons annealed at 650°C was 94.2 kJ/m³, and then this bonded magnet density is 6.25 Mg/m³.

Key words: $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{7.5}\text{V}_{1.5}$ alloy, melt-spinning, amorphous ribbon, annealing treatment, magnetic properties, structure analyses

1. 緒 言

近年, 高性能な Nd-Fe-B 系急冷薄帯の報告^{1)~7)}が種々あり, ボンド磁石の素材として注目を浴びている。著者らは先に Nd-Fe-Co-B-V 系急冷薄帯の磁気特性について, 実験検討した結果, $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{7.5}\text{V}_{1.5}$ 組成において, 高性能な磁気特性が得られたことを報告した。また, 完全な非晶質薄帯 ($V_s=31.5$ m/s) を熱処理により結晶化し, 硬質化された特性についても報告したが, 良好な磁気特性は得られていなかった。その後の種々の実験により, X 線回折結果より, 非晶質と考えられる最適急冷速度 ($V_s=17.1$ m/s) より若干速いロール周速度で作製された試料について熱処理を行ったところ, 最適周速度で作製された試料に近い磁気特性が得られた。

そこで, 本実験では, $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{7.5}\text{V}_{1.5}$ 組成にしぼり, この組成の熱処理された非晶質薄帯において, 急冷条件, 熱処理条件などの諸条件が磁氣的, 物理的性質に

どのような影響を及ぼすかについて, 詳細に実験検討し, さらに熱処理により得られた薄帯磁石を用いてボンド磁石を作製したので報告する。

2. 実験方法

実験に用いた組成は著者らが先に報告した, 最も良好な磁気特性を示した $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{7.5}\text{V}_{1.5}$ である。薄帯試料は, この組成の母合金を用いて, Ar ガス中で片ロール液体急冷法により作製した。非晶質薄帯試料を作製する場合のロール周速度は, 20.7 m/s とした。熱処理は上記のようにして得られた非晶質薄帯試料を, 高純度 Ar ガス雰囲気中で, 600, 650, 700°C の熱処理温度で行った。薄帯試料の磁気特性, キュリー温度および温度特性は振動試料型磁力計を用い, 等方性圧縮ボンド磁石の磁石特性は高感度自記磁束計を用いて行った。結晶構造は粉末 X 線回折法により検討した。薄帯試料のマイクロ組織は透過型電子顕微鏡により観察した。

Fig. 1 Hysteresis loops of melt-spun $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{7.5}\text{V}_{1.5}$ alloy ribbons.

Fig. 2 Effect of annealing time on magnetic properties of melt-spun $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{7.5}\text{V}_{1.5}$ alloy. Annealing temperature 650°C ($V_s=20.7$ m/s).

3. 実験結果ならびに考察

本実験で熱処理に用いた、ロール周速度 20.7 m/s で作製された薄帯試料は、X 線回折の結果より非晶質と考えられるが、VSM により小さな印加磁界 (40 kA/m) でヒステリシス曲線を描くと、 H_{cJ} , B_r の値はそれぞれ 2.4 kA/m, 0.4 T であった。これらは、著者らが先に報告している熱処理に用いた薄帯試料 ($V_s=31.5$ m/s) と比較すると、 H_{cJ} で約 5 倍、 B_r で 2 倍の値を示している (Fig. 1)。このことから X 線回折結果には現れないが、ロール周速度 20.7 m/s で作製された薄帯試料にはごく微量の結晶相が含まれていると考えられる。これが、熱処理をしたときに低温、短時間で結晶化する核となっており、若干オーバーエッチした薄帯試料を熱処理することが、最適な熱処理条件の一つと考えられる。そこで本実験では、ロール周速度 20.7 m/s で作製された、ほぼ非晶質と考えられる薄帯試料を熱処理に用いた。

Fig. 2. は $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{7.5}\text{V}_{1.5}$ 組成において、ロール周速度の 20.7 m/s で作製された薄帯試料の、熱処理時間と磁気特性の関係を示している。ここでの熱処理は、 650°C で 0~20 min 保持した後に急冷を行った。図から分かるように、熱処理時間 5 min において、 $(BH)_{\max}$, H_{cJ} , H_{cB} , B_r がそれぞれ最大となり、このときの値はそれぞれ $(BH)_{\max}=148.6$ kJ/m³, $H_{cJ}=832.0$ kA/m, $H_{cB}=614.4$ kA/m, $B_r=0.949$ T であり、その前後の熱処理時間では磁気特性は若干劣っている。これらの結果、熱処

Fig. 3 X-Ray diffraction patterns of melt-spun $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{7.5}\text{V}_{1.5}$ as a function of annealing time. Annealing temperature 650°C ($V_s=20.7$ m/s).

理により最高の磁気特性を示した試料では、最適急冷速度で作製された薄帯磁石の磁気特性⁷⁾に比べて $(BH)_{\max}$ においては 97% に相当しており、ロール周速度 31.5 m/s で作製された試料を熱処理したものと比較すると、30% 以上も大きいことが知られた。

Fig. 3 はロール周速度 20.7 m/s で作製された試料を、熱処理温度 650°C 一定としたときの熱処理時間別の X 線回折図形である。図から分かるように熱処理時間が増加するに伴い、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型正方晶化合物の回折線強度は強くなり、結晶化が進むと考えられ、熱処理時間 20 min の試料では $\alpha\text{-Fe}$ の回折線が観察された。

Fig. 4 はロール周速度 20.7 m/s で作製されたほぼ非晶質と考えられる薄帯試料の熱処理温度と磁気特性の関係を示している。これらの熱処理は所定の温度まで上げ、5 min 保持し、急冷したものである。図から分かるように、熱処理により薄帯は硬質化され、 B_r は熱処理温度によりそれほど大きな影響は受けないが、 $(BH)_{\max}$, H_{cJ} , H_{cB} は熱処理温度 650°C 、熱処理時間 5 min 保持の条件下で最高の特性が得られた。この試料の寸法は長さ 0.5~1.0 m, 幅 0.8 mm, 厚さ $31\mu\text{m}$ である。ここで、最適条件下で熱処理された、これら薄帯の三方向の磁気特性を調べるために、試料を 4 mm の長さに切断し、それらを 5 枚横に並べ、正方形の平板状態にし、X は薄帯の長手方向に、Y は横手方向に、そして Z は面直方向に磁界を印加して測定を行った。この場合、長さ 4 mm, 幅 4 mm, 厚さ $50\mu\text{m}$ の Ni 薄帯を標準試料とし、各方

Fig. 4 Effect of annealing temperature on magnetic properties of melt-spun $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{7.5}\text{V}_{1.5}$ alloy. Annealing time 5 min ($V_s=20.7$ m/s).

向で校正し、また反磁界係数を決定した。その結果、X, Y 方向は $N=0$ とし、Z 方向は $N=0.87$ を用いて校正を行った。これらの結果より、X, Y, Z 方向で磁化に若干の違いはあるものの、減磁曲線はほぼ一致しており、等方性であることが確認された。

Fig. 5 はロール周速度 20.7 m/s で作製された薄帯試料を最適条件下で熱処理し、結晶化された薄帯磁石試料の σ -T 曲線である。このとき試料への印加磁界は 160 kA/m とした。この図から試料のキュリー温度は $405 \pm 2^\circ\text{C}$ であり、先に報告した⁷⁾最適周速度で作製した試料より若干低いことが分かった。また、これらの図より α -Fe が若干含まれていることが分かった。

Fig. 6 はほぼ非晶質と考えられる、ロール周速度 20.7 m/s で作製された薄帯試料の DTA 曲線を示している。測定は試料を昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で、真空中で行った。図から分かるように、結晶化開始温度は 552°C (結晶化に対応した発熱ピークは 580°C) であり、同試料を熱処理したときの前述の X 線回折で変化の現れる温度とほぼ一致している。

Fig. 7 は最適条件下で熱処理された薄帯磁石の TEM 写真である。写真に見られるように、微細な結晶粒子の大きさは $25 \sim 33$ nm 程度のものが観察された。これら粒子径は最適急冷速度で作製された薄帯磁石に見られる粒子の大きさとほぼ同じであった。また、粒子の粒界に存在する物質を検出することは不可能であった。さら

Fig. 5 Temperature dependence of magnetization for melt-spun $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{7.5}\text{V}_{1.5}$ alloy ribbon annealed at 650°C for 5 min ($V_s=20.7$ m/s).

Fig. 6 DTA curve for melt-spun $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{7.5}\text{V}_{1.5}$ alloy ribbon ($V_s=20.7$ m/s).

に、過時効の薄帯についても観察を行ったが、それほど大きな相違はないが、粒子成長したものが若干見られた。

Fig. 8 は最適条件下で熱処理された薄帯磁石の、残留磁束密度 B_r の温度特性を示している。図より、まず初めに不可逆反応を示した後に、可逆反応を示す。このとき、可逆温度係数 ($25 \sim 125^\circ\text{C}$) は $-0.083\%/^\circ\text{C}$ であり、また、不可逆な損失は $-0.096\%/^\circ\text{C}$ であった。また、同様の試料において、保磁力 H_cJ の温度特性を測定したところ、温度上昇に伴い若干ではあるが減少率は低下する傾向にあり、 $25 \sim 125^\circ\text{C}$ における H_cJ の温度係数は $-0.375\%/^\circ\text{C}$ であった。この保磁力の温度特性の測定方法は、同一試料においてパルス着磁した後、所定の温度に昇温し、そこで VSM を用いて測定の後、常温に戻し、再びパルス着磁をして次の温度まで昇温し、測定したもので、繰り返し測定した。

Fig. 9 はほぼ非晶質と考えられる薄帯試料を最適条件下で熱処理し、結晶化されたものを粉砕し、バインダーとしてエポキシ樹脂 1.8 wt% を混合し、784 MPa のプレス圧で作製した等方性圧縮成形ボンド磁石の減磁曲線を示している。このボンド磁石の密度は $6.25 \text{ Mg}/\text{m}^3$ で

Fig. 7 TEM micrograph of melt-spun $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{7.5}\text{V}_{1.5}$ alloy ribbon annealed at 650°C for 5 min ($V_s=20.7$ m/s).

Fig. 8 Temperature dependence of residual magnetization in melt-spun $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{7.5}\text{V}_{1.5}$ alloy ribbon annealed at 650°C for 5 min ($V_s=20.7$ m/s).

あり、これはインゴットの密度の約 82% であった。このとき、 $(BH)_{\max}=94.3$ kJ/m³, $H_{cj}=728.0$ kA/m, $H_{cB}=470.4$ kA/m, $B_r=0.776$ T の値が得られた。また、このボンド磁石 (寸法: $\phi 10 \times 8$ mm) の 125°C における磁束の不可逆損失率について経時変化を調べたところ、初めの 1 h で急激に磁束が低下し (4.5%), その後徐々に減少してゆき 30 h 付近で Neel の対数法則が崩れ減少率が若干大きくなって減少することが知られた (500 h での損失: 13.8%)。

Fig. 9 Demagnetization curve for a bonded magnet prepared by melt-spun $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{7.5}\text{V}_{1.5}$ alloy ribbon annealed at 650°C ($V_s=20.7$ m/s).

4. 結 論

以上、 $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{7.5}\text{V}_{1.5}$ 組成において、若干保磁力のあるほぼ非晶質と考えられる薄帯を熱処理温度 650°C で熱処理することにより結晶化が進み、硬質化された薄帯の磁気特性は、最適急冷速度で作製された同組成の磁気特性に近い高性能な薄帯磁石が得られることが分かった。また、この組成で、ほぼ非晶質と思われる急冷薄帯を熱処理後、粉碎して得られた粉末を用いることにより作製された等方性圧縮ボンド磁石は、 $(BH)_{\max}=94.2$ kJ/m³ を示し、高性能な等方性圧縮ボンド磁石を作製することが可能であることが分かった。

おわりに、TEM 観察に御協力いただいた TDK(株) 山哲人博士および福野亮氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee and F. E. Pinkerton: *J. Appl. Phys.*, **55**, 2078 (1984).
- 2) R. W. McCallum, A. M. Kadin, G. B. Clemente and J. E. Keem: *J. Appl. Phys.*, **61**, 3577 (1987).
- 3) T. Yoneyama, O. Kohmoto and K. Yajima: Proc. 9 th Int. Workshop on REPM, Bad Soden, FRG, p. 495 (1987).
- 4) F. Matsumoto, H. Sakamoto, M. Komiya and M. Fujikura: *J. Appl. Phys.*, **63**, 3507 (1988).
- 5) H. Yamamoto, M. Nagakura, Y. Ozawa and T. Katsuno: Proc. 10 th Int. Workshop on REPM, Kyoto, Japan, p. 543 (1989).
- 6) H. Yamamoto, M. Nagakura, Y. Ozawa and T. Katsuno: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-25**, 4123 (1989).
- 7) 山元, 永倉, 小沢, 勝野: 日本応用磁気学会誌, **13**, 219 (1989).

1989 年 12 月 27 日受理, 1990 年 3 月 13 日採録