

# Nd-Fe-Co-V-Nb-B 系交換スプリング磁石の磁気特性

## Magnetic Properties of Nd-Fe-Co-V-Nb-B System Exchange Spring Magnets

山元 洋・川又 健二・浜野 正昭\*・山崎 実\*

明治大学理工学部, 神奈川県多摩区東三田 1-1-1 (〒214-8571)

\*戸田工業(株), 広島県大竹市明治新開 1-4 (〒739-0652)

H. Yamamoto, K. Kawamata, M. Hamano\* and M. Yamasaki\*

School of Science & Technology, Meiji Univ., 1-1-1 Higasimita, Tama-ku, Kawasaki 214-8571

\*Toda Kogyo Corp., 1-4 Meijishinkai, Otake 739-0652

(1999年10月26日受理, 2000年1月25日採録)

Amorphous melt-spun  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{7-4x}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_x\text{B}_7$  ( $x = 0-3$ ) alloy ribbons were prepared by the single-roller melt-spinning method, and the effects of their composition and annealing condition on their magnetic properties were investigated. The optimum condition for preparation of  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{7-4x}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_x\text{B}_7$  alloy ribbons and some properties are as follows: composition,  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{73}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_1\text{B}_7$ ; wheel velocity, 15 m/s; annealing condition,  $700\text{ }^\circ\text{C} \times 0\text{ min}$ ; magnetic properties,  $(BH)_{\text{max}} = 166.4\text{ kJ/m}^3$  (20.9 MGOe). TEM observation showed that the average particle sizes of  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{73}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_1\text{B}_7$  and  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{71}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_3\text{B}_7$  ribbons were about 30 nm and 20 nm, respectively. Fine grains were randomly distributed from spotty rings of electron diffraction. The value of  $(BH)_{\text{max}}$  for an isotropic compressed bonded magnet prepared by using  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{73}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_1\text{B}_7$  alloy ribbons annealed at  $700\text{ }^\circ\text{C} \times 0\text{ min}$  was  $96.7\text{ kJ/m}^3$  (12.1 MGOe), and the density was  $6.38\text{ Mg/m}^3$ .

**Key words:**  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{7-4x}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_x\text{B}_7$  alloy ribbons, magnetic properties, exchange spring magnet, bonded magnet

### 1. 緒言

液体急冷法によって得られるNd-Fe-B系ナノコンポジット磁石は、軟質磁性相と硬質磁性相の交換結合により、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 組成に比べてNd量が少ないところで優れた硬質磁性材料になることが報告<sup>1)2)</sup>されている。そこで、本実験では先に著者等が報告しているNd-Fe-Co-V-B系急冷薄帯を参考<sup>3)</sup>にし、組織の微細化を促進させるためにNbを添加<sup>4)</sup>した種々の組成で、ロール周速度を15.0 m/s一定とし、熱処理などの諸条件が薄帯磁石の磁氣的、物理的性質にどのような影響を与えるかについて詳細に実験検討を行った。また、これら急冷薄帯を粉碎した粉末を用いて作

製したボンド磁石の磁気特性についても検討した。

### 2. 実験方法

実験に用いた試料は組成式を $\text{Nd}_3\text{Fe}_{7-4x}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_x\text{B}_7$ として $x = 0.0, 1.0, 2.0, 3.0$ と変化させた。上記の母合金はアーク溶解法で作製した。急冷薄帯は高純度Arガス雰囲気中において片ロール液体急冷法により作製した。予備実験は $\text{Nd}_3\text{Fe}_{73}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_1\text{B}_7$ 組成でロール周速度を12.5, 15.0, 17.5 m/sと変化させて行った結果、15 m/sで $(BH)_{\text{max}}$ が良好な値を示したので、15 m/s一定とした。このとき石英射出管はオリフィス径が0.5 mmのものを用いた。熱処理は高純度Arガス雰囲気中で温度を700~775  $^\circ\text{C}$ 、時間を0~20 minと変化させて行った。なお、熱処理の昇温速度は約25  $^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。薄帯試料の磁気特性、温度特性は全て4.8 MA/mのパルス着磁を行った後に、振動試料型磁力計(VSM)を用いて測定した。薄帯の結晶構造は粉碎した粉末試料を用いてX線回折法により調べた。また非晶質試料の結晶化温度は示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した。次にこれらの薄帯試料を150  $\mu\text{m}$ 以下に粉碎して、バインダーとしてエポキシ樹脂2.5 wt%を混合攪拌し、980 MPaの圧力で圧縮成形した後、140  $^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$ の硬化処理を行い、直径10 mm  $\times$  長さ8~10 mmの等方性ボンド磁石を作製した。ボンド磁石の磁気特性は4.8 MA/mのパルス着磁後、高感度自記磁束計を用いて測定した。低温磁気特性は超電導磁石を用いて10 Tの磁界を印加し、VSMで測定した。

### 3. 実験結果並びに考察

Fig.1に $\text{Nd}_3\text{Fe}_{7-4x}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_x\text{B}_7$ 組成において、 $x = 1, 3$ としたときの非晶質試料のDSC曲線を示す。図よりいずれの組成においても三つの発熱ピークが見られた。X線回折の結果より、これらのピークは低温側からそれぞれ $\alpha\text{-Fe type}$ 、

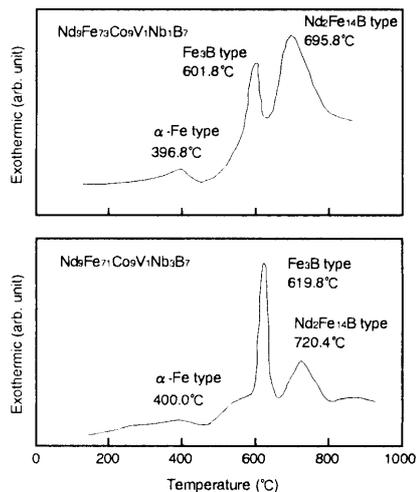


Fig. 1 D.S.C curves for melt-spun  $\text{Nd}_7\text{Fe}_{73}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_1\text{B}_7$  and  $\text{Nd}_7\text{Fe}_{71}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_3\text{B}_7$  alloy ribbons.

$\text{Fe}_3\text{B}$  type,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  type 相の析出に対応していると考えられる。また、 $x = 1$  に比べ、 $x = 3$  の結晶化温度が全体的に高くなっているのは Nb 量が増加しているためと思われる。DSC の結果から  $\text{Nd}_7\text{Fe}_{73}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_1\text{B}_7$  組成の  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  type の結晶化温度のピークが  $695.8^\circ\text{C}$  であるので、熱処理は  $700^\circ\text{C}$  以上で行った。

Fig. 2 に  $\text{Nd}_7\text{Fe}_{74-x}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_x\text{B}_7$  組成急冷薄帯において  $x$  を横軸にとり  $0 \sim 3$  と変化させ、熱処理温度を  $700 \sim 775^\circ\text{C}$  と変化させたときの磁気特性を示す。なお、熱処理時間は  $0 \text{ min}$  一定とした。ここで熱処理時間  $0 \text{ min}$  とは、 $25^\circ\text{C}/\text{min}$  で所定の温度まで上げ、その温度に到達すると同時に電源を切り、常温まで約  $30 \text{ min}$  で冷却することである。図より、

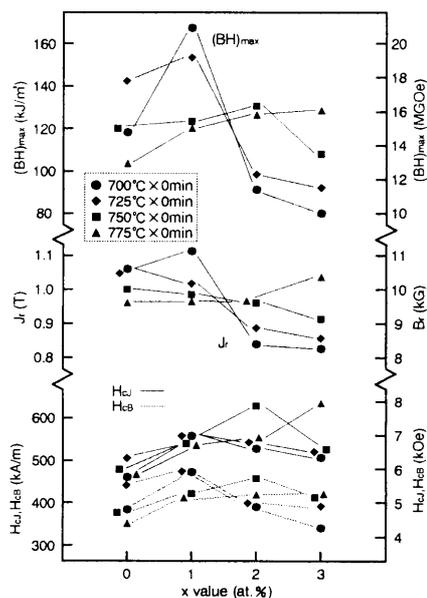


Fig. 2 Magnetic properties of melt-spun  $\text{Nd}_7\text{Fe}_{74-x}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_x\text{B}_7$  alloy ribbons.

熱処理温度が  $700 \sim 750^\circ\text{C}$  では  $(BH)_{\text{max}}$ ,  $J_r$ ,  $H_u$ ,  $H_{cb}$  は全てある Nb 量で最大値をとり、その後減少する傾向が見られた。 $775^\circ\text{C}$  では Nb 量の増加にともない全ての磁気特性で上昇する傾向を示した。ここで、Nb 量が増加するにつれて最適熱処理温度が高くなっているが、これは DSC の測定結果と同様の傾向を示している。

Fig. 3 に  $\text{Nd}_7\text{Fe}_{74-x}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_x\text{B}_7$  組成において、 $x = 0 \sim 3$  と変化させたときの熱処理後の X 線回折図形を示す。なお、熱処理条件は  $700^\circ\text{C} \times 0 \text{ min}$  一定とした。図より、 $x = 0$  では  $\alpha\text{-Fe}$  type と  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  type の複合組織であるが、 $x = 1 \sim 3$  では  $\alpha\text{-Fe}$  type,  $\text{Fe}_3\text{B}$  type,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  type の三相であることが知られた。上記組成において  $x = 1$  のとき、熱処理温度を  $700 \sim 750^\circ\text{C}$  変化させた X 線回折図形は急冷直後の試料ではほぼ非晶質であり、 $700 \sim 775^\circ\text{C}$  では前述と同様三相であることが知られた。

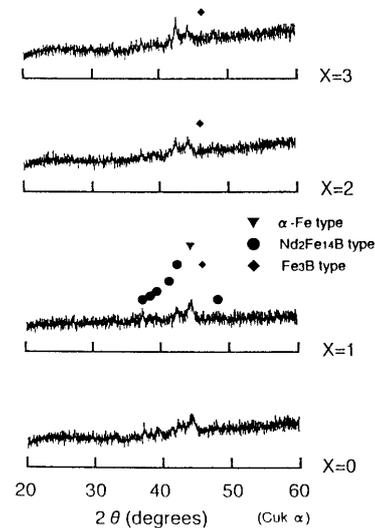


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of melt-spun  $\text{Nd}_7\text{Fe}_{74-x}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_x\text{B}_7$  alloy ribbons.

Annealing condition:  $700^\circ\text{C} \times 0 \text{ min}$

次に  $\text{Nd}_7\text{Fe}_{73}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_1\text{B}_7$  組成急冷薄帯において熱処理温度を  $700^\circ\text{C}$  一定とし熱処理時間を  $0 \sim 20 \text{ min}$  と変化させた実験を行った。この結果、 $J_r$  は  $0 \sim 5 \text{ min}$  で大きく減少し、その後は徐々に減少した。 $H_u$ ,  $H_{cb}$  は  $0 \sim 5 \text{ min}$  で増加し、その後は若干減少した。 $(BH)_{\text{max}}$  は熱処理時間の増加とともに減少する傾向を示した。この結果、熱処理は  $700^\circ\text{C} \times 0 \text{ min}$  が一番良好な特性を示した。

Fig. 4 に本実験で最高の磁気特性を得た  $\text{Nd}_7\text{Fe}_{73}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_1\text{B}_7$  組成急冷薄帯の室温 ( $21.5^\circ\text{C}$ ) による減磁曲線を示す。なお、熱処理条件は  $700^\circ\text{C} \times 0 \text{ min}$  とした。図より、このときの値は  $(BH)_{\text{max}} = 166.4 \text{ kJ/m}^3$  ( $20.9 \text{ MGOe}$ ),  $J_r = 1.12 \text{ T}$ ,  $H_u = 557.0 \text{ kA/m}$  ( $7.0 \text{ kOe}$ ),  $H_{cb} = 470.5 \text{ kA/m}$  ( $5.9 \text{ kOe}$ ),  $H_u/H_{cb} = 34.3 \%$  となった。保磁力付近から

磁界を戻したときのスプリングバック率は 34.6 % となった。なお、 $x = 0, 2, 3$  のときのスプリングバック率はそれぞれ 34.5 %, 42.2 %, 46.7 % となり、Nb 量が増加するとスプリングバック率が大きくなることが知られた。

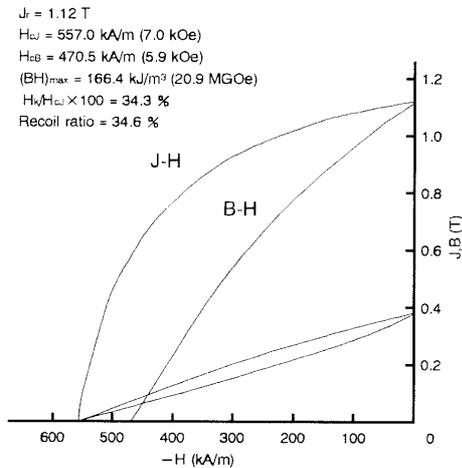


Fig. 4 Demagnetization curve and recoil loop of melt-spun  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{73}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_1\text{B}_7$  alloy ribbons.

Annealing condition:  $700\text{ }^\circ\text{C} \times 0\text{ min}$

Fig. 5 に  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{73}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_1\text{B}_7$  組成急冷薄帯において温度を  $25 \sim 125\text{ }^\circ\text{C}$  と変化させたときの温度特性を示す。図より  $J_r$ ,  $H_{cj}$  は温度の上昇とともに減少していき、 $J_r$  の可逆温度係数は  $\alpha(J_r) = -0.058\text{ } \%/^\circ\text{C}$ ,  $H_{cj}$  の温度係数は直線外挿で求めると  $\alpha(H_{cj}) = -0.33\text{ } \%/^\circ\text{C}$  となった。また、この値は Nd-Fe-Co-V-B 系のものと比べ<sup>3)</sup>,  $\alpha(J_r)$  は小さくなり、Nb 添加により改良されていたが、 $\alpha(H_{cj})$  はほとんどかわらなかった。

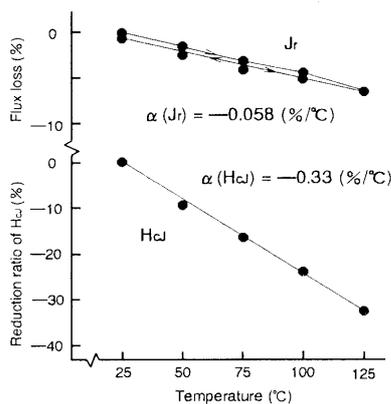


Fig. 5 Temperature dependence of  $J_r$  and  $H_{cj}$  in melt-spun  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{73}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_1\text{B}_7$  alloy ribbons.

Annealing condition:  $700\text{ }^\circ\text{C} \times 0\text{ min}$

Fig. 6 に  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{73}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_1\text{B}_7$ ,  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{71}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_3\text{B}_7$  組成急冷薄帯において TEM による組織観察を行ったものを示す。このときの  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  type の結晶の平均粒径はそれぞれ  $x = 1$

のとき約  $30\text{ nm}$ ,  $x = 3$  のとき約  $20\text{ nm}$  であり、 $x = 3$  のときの結晶粒径が小さくなった。これにより、交換結合が大きくなり前述のスプリングバック率が大きくなっているものと考えられる。また、電子線回折写真より等方性であることが知られた。

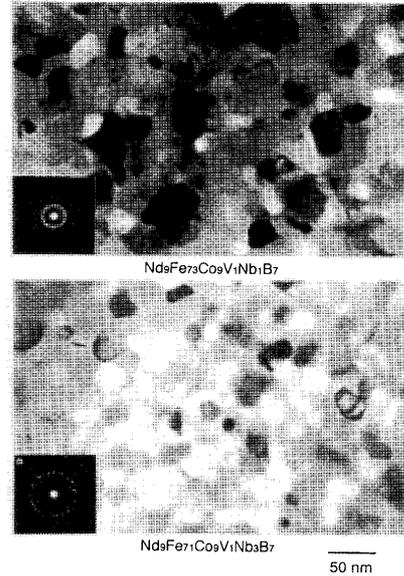


Fig. 6 TEM photographs of melt-spun  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{73}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_1\text{B}_7$  and  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{71}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_3\text{B}_7$  alloy ribbons.

次に最適条件で作製された薄帯を用いてボンド磁石を作製した。これらの代表的な磁気特性は  $(BH)_{max} = 96.74\text{ kJ/m}^3$  ( $12.1\text{ MGOe}$ ),  $J_r = 0.84\text{ T}$ ,  $H_{cj} = 525.5\text{ kA/m}$  ( $6.6\text{ kOe}$ ),  $H_{cb} = 398.1\text{ kA/m}$  ( $5.0\text{ kOe}$ ),  $H_k/H_{cj} = 30.3\text{ } \%$  となった。また、密度は  $6.38\text{ Mg/m}^3$  であった。

Fig. 7 に  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{73}\text{Co}_9\text{V}_1\text{Nb}_1\text{B}_7$  組成ボンド磁石において、温度を  $25 \sim 125\text{ }^\circ\text{C}$  と変化させたときの不可逆減磁率を示す。なお、MQP-D ボンド磁石 ( $J_r = 0.72\text{ T}$ ,  $(BH)_{max} = 84.8\text{ kJ/m}^3$ ,  $H_{cj} = 785\text{ kA/m}$ ) と比較した。図より、温度の上昇とともに不可逆減磁率は大きくなっていき、 $125\text{ }^\circ\text{C}$  のとき  $-2.45\text{ } \%$  となった。この値は MQP-D が  $125\text{ }^\circ\text{C}$  のとき  $-2.7\text{ } \%$  であ

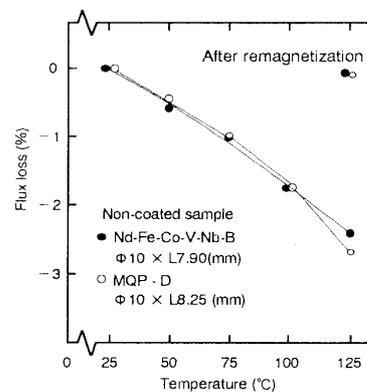


Fig. 7 Temperature dependence of the irreversible loss for isotropic compression molding magnets.

ののと比べると減少率が小さくなっており、さらに試料の長さが MQP-D に比べ短いので上記ボンド磁石の磁束減少率は MQP-D より良いと考えられる。

Fig.8 に上記組成ボンド磁石を球状 (直径 3.79 mm) に加工し、温度を 25 ~ -270 °C と変化させたときの低温特性を示す。図より、 $H_{cb}$  が -125 ~ -150 °C で減少しているのがこの付近でスピリオリエンテーションが起きていると思われる。また、 $H_c$  が -125 °C 以下の温度で減少していることが知られた。一般には希土類磁石は低温で  $H_c$  が増加していく。これらの現象を次のように考察する。福永らのマイクロマグネティックスの手法によるシミュレーションの結果<sup>2)</sup>より結晶粒間の交換相互作用の強さを表すパラメータは  $\eta = SJ_c / (6K_{uh}V)$  となる。(  $\eta$ : 結晶粒間の交換相互作用の強さ,  $S$ : 結晶粒の表面積,  $J_c$ : 単位境界面積当たりの交換定数,  $K_{uh}$ : 硬磁性相の一軸異方性定数,  $V$ : 結晶粒の体積) この式において、 $S$ ,  $V$  は低温で一定であるので、 $J_c$  と  $K_{uh}$  の定数の大きさにより  $\eta$  が変化する。一般に  $Nd_2Fe_{14}B$  系では低温において  $K_{uh}$  は上昇する。 $J_c$  より  $K_{uh}$  が大きいと  $\eta$  は小さくなるので、保磁力が減少すると思われる。また、スピリオリエンテーションがあると減磁曲線が二段になることが以前の著者等の実験<sup>3)</sup>で知られているので、減磁曲線が二段になるのはスピリオリエンテーションがある場合と交換結合が減少している場合と考えられる。また、 $Nd_3Fe_{71}Co_9V_1Nb_3B_7$  組成ボンド磁石において前述と同様の実験を行った。 $H_{cb}$ ,  $H_c$  ともに  $Nd_3Fe_{73}Co_9V_1Nb_1B_7$  組成ボンド磁石と同様の結果が得られた。

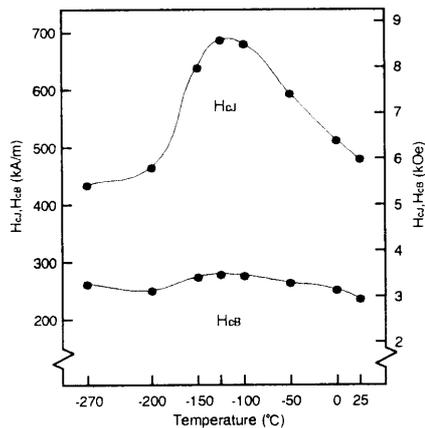


Fig. 8 Temperature dependence of the coercivity in a bonded magnet prepared by using melt-spun  $Nd_3Fe_{73}Co_9V_1Nb_1B_7$  alloy ribbons.

## 結 言

実験結果をまとめると次のようである。

1)  $Nd_3Fe_{74-x}Co_9V_1Nb_xB_7$  組成急冷薄帯の磁気特性は Nb 置換量が多くなるにつれて、 $(BH)_{max}$  の最大値をとる熱処理温度が上昇することが知られた。これらの結果は DSC の測定結果から Nb 量の増加と共に  $Nd_2Fe_{14}B$  type の結晶化温度が上昇することからも推測できる。これら組成で最高の磁気特性を示している組成は  $Nd_3Fe_{73}Co_9V_1Nb_1B_7$  で、ロール周速度を 15.0 m/s、熱処理条件を 700 °C × 0 min としたときであり、磁気特性は  $(BH)_{max} = 166.4 \text{ kJ/m}^3$  (20.9 MGOe),  $J_r = 1.12 \text{ T}$ ,  $H_c = 557.0 \text{ kA/m}$  (7.0 kOe),  $H_{cb} = 470.5 \text{ kA/m}$  (5.9 kOe),  $H_k/H_c = 34.3 \%$ ,  $\alpha(J_r) = -0.058 \%/^{\circ}\text{C}$ ,  $\alpha(H_c) = -0.33 \%/^{\circ}\text{C}$ ,  $T_c = 424 \text{ }^{\circ}\text{C}$  であった。

2)  $Nd_3Fe_{74-x}Co_9V_1Nb_xB_7$  組成の X 線回折結果からは、 $x = 0$  の組成では  $\alpha\text{-Fe}$  type と  $Nd_2Fe_{14}B$  type の二相組織であるが、 $x = 1 \sim 3$  の組成では  $\alpha\text{-Fe}$  type と  $Nd_2Fe_{14}B$  type に  $Fe_3B$  type が加わり三相組織であることが知られた。

3)  $Nd_3Fe_{74-x}Co_9V_1Nb_xB_7$  組成急冷薄帯について保磁力付近から磁界を戻したときのスプリングバック率については上記組成において  $x = 0 \sim 3$  と変化させたとき、34.5 ~ 46.7 % となり、Nb 量が増加するとスプリングバック率が大きくなること知られた。これらは TEM 観察の結果、 $x = 3$  では  $x = 1$  のものより、平均粒径が小さくなっていることで、交換結合が強くなることから推測できる。

4)  $Nd_3Fe_{73}Co_9V_1Nb_1B_7$  組成のボンド磁石の代表的な値は、 $(BH)_{max} = 96.7 \text{ kJ/m}^3$  (12.1 MGOe),  $J_r = 0.84 \text{ T}$ ,  $H_c = 525.5 \text{ kA/m}$  (6.6 kOe),  $H_{cb} = 398.1 \text{ kA/m}$  (5.0 kOe),  $H_k/H_c = 30.3 \%$  となった。また、密度は  $6.38 \text{ Mg/m}^3$  であった。これらボンド磁石の不可逆減磁率を 25 ~ 125 °C まで測定したところ、MQP-D ボンド磁石より小さくなること知られた。

5)  $Nd_3Fe_{74-x}Co_9V_1Nb_xB_7$  組成急冷薄帯試料を用いて作製したボンド磁石の低温特性は、 $x = 1.0, x = 3.0$  いずれも -130 °C 付近でスピリオリエンテーションが起き、両組成とも極低温で保磁力が減少する傾向が見られた。

## 文 献

- 1) A. Inoue, A. Takeuchi, A. Makino & T. Masumoto: *IEEE Trans. Magn.*, **31**, 3626 (1995).
- 2) S. Hirose, H. Kanekiyo & M. Uehara: *J. Appl. Phys.*, **73**, 6488 (1993).
- 3) H. Yamamoto and M. Shiozawa: *Proc. of 15th. Int. Workshop on REM and Their Applications, Dresden, Germany*, p307 (1998).
- 4) P. Schrey: *J. Mag. Mag. Mat.*, **73**, 260 (1988).
- 5) 福永博俊: 日本応用磁気学会誌, **19**, 791 (1995).