

水素化相分解・脱水素再結合処理により作製した (Nd, Dy)-Fe-Co-B 系 異方性磁石粉末の磁気特性

Magnetic Properties of Anisotropic (Nd, Dy)-Fe-Co-B Magnet Powders Produced
by the Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination Process

中山亮治・石井義成・森本耕一郎

三菱マテリアル(株)総合研究所, 埼玉県大宮市北袋町 1-297 (☎330-0835)

R. Nakayama, Y. Ishii, and K. Morimoto

Central Research Institute, Mitsubishi Materials Corporation, 1-297 Kitabukuro-cho, Omiya, Saitama 330-0835

We studied the magnetic properties of Nd-Dy-Fe-Co-B-Zr-Ga magnet powders produced by the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination (HDDR) process, using a hydrogen pressure of 0.1 MPa. Magnet powders with iH_c higher than 1200 kA/m were obtained from alloys of $Nd_{11.3}Dy_{1.3}Fe_{80-y}Co_{y}B_{7.0}Zr_{0.1}Ga_{0.3}$, $y \leq 11.6$ at%. It was found that annealing in an Ar atmosphere added after the HD treatment in the HDDR process improved the magnetic anisotropy of the magnet powders. Typical magnetic properties of the magnet powders obtained by this process are as follows: $B_r = 1.27$ T, $iH_c = 1280$ kA/m, $(BH)_{max} = 283$ kJ/m³, and $\beta = -0.44\%/^{\circ}\text{C}$.

Key words: anisotropic magnet powder, Nd-Dy-Fe-Co-B, high coercivity, magnetic properties, hydrogenation-decomposition-desorption-recombination, bonded magnet

1. はじめに

水素化相分解・脱水素再結合すなわち HDDR (Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination) 処理により作製した Nd-Fe-B 系異方性磁石粉末はすでに実用化され¹⁾, その最大エネルギー積は 320 kJ/m³ レベル^{1), 2)} が得られている。しかしながら等方性超急冷磁石粉末に比べ保磁力の温度係数が若干大きく、高温での減磁防止が課題となっている。Nd-Fe-B 系磁石の不可逆熱減磁を小さくする有力な手段の一つとして、焼結磁石では Nd の一部を Dy で置換することにより室温での保磁力の絶対値を高める方法が用いられている³⁾。最近、HDDR 磁石粉末においても Dy 置換の手法が着目されているが⁴⁾, 高保磁力磁石粉末を得るためには、HDDR 処理の水素化相分解 (HD) 過程を加圧水素雰囲気で行うことが有効であると報告されている^{5)~7)}。本研究では、Dy 置換合金系において Dy 量と Co 量に対する磁気特性の変化を調査した結果、HDDR 処理における水素圧力が常圧でも高保磁力の発現が可能であること、また熱処理の改良により高い異方性を有する磁石粉末が得られることを見いだしたので報告する。また、これらの磁石粉末から作製したボンド磁石の温度特性についても述べる。

2. 実験方法

純度 98 wt% 以上の Nd, Dy, 99 wt% 以上の Zr, 99.9 wt% 以上の Fe, Co, B, Ga の各種メタルを用い、Ar プラズマアーク

溶解炉にて $Nd_{12.6-x}Dy_xFe_{80.0-y}Co_yB_{7.0}Zr_{0.1}Ga_{0.3}$ 組成合金 ($x = 0 \sim 2.5$ at%, $y = 0 \sim 17.4$ at%) を作製し、Ar 雰囲気中 1100 ~ 1140°C で 20 h 均質化処理を行った。これら合金に次の HDDR 処理を行った。管状炉内を 0.1 MPa の水素ガス雰囲気中とし、室温から昇温し 780 ~ 900°C にて最高 3 h の水素化相分解 (HD) 処理後、同一温度で 1.3 Pa 以下まで強制的な脱水素再結合 (DR) 処理を行った後 Ar 雰囲気中で急冷した。一部の合金については、HD 処理後直ちに Ar ガスを導入して管状炉内を室温換算で 1 min 以内に水素雰囲気から Ar 雰囲気に置換し、その後 0.1 MPa の Ar 気流中最高 30 min の熱処理を施し、引き続き DR 処理を行った。なお Ar 中熱処理時間に関しては、Ar ガスを導入した時点から観測した。得られた処理合金を 425 μm 以下に粉碎して磁石粉末を得た。処理合金の相状態は X 線回折および圧力 0.1 MPa の水素雰囲気中示差熱分析 (DTA)、磁石粉末の磁気特性は VSM で調べた。磁石粉末を 2.5 ~ 3.0 wt% のエポキシ樹脂と混合し、パルス磁界 5600 kA/m を印加した後に 1840 kA/m の磁界中にて圧縮成形を行って圧粉体を作製した後、熱硬化してボンド磁石を得た。磁石の磁気特性は、 $B-H$ トレーサーで測定した。また、組織観察にはカー効果偏光顕微鏡、高分解能 SEM を用いた。

3. 結果および考察

異方性磁石粉末の代表的な合金系は Nd-Fe-Co-B-Zr-Ga である。まず、この合金系について Dy 置換量による磁気特性の変化を調べた。Fig. 1 に、Co 量を $y = 17.4$ で一定とした $Nd_{12.6-x}Dy_xFe_{62.6}Co_{17.4}B_{7.0}Zr_{0.1}Ga_{0.3}$ において、Dy 量を $x = 0 \sim 2.5$ まで変化させた組成合金を HDDR 処理して得た磁石粉末から作製したボンド磁石磁気特性を示す。 $x = 0 \sim 0.6$ において iH_c は 800 kA/m 以上を示したが、これより Dy 量が多くなると iH_c は低下した。また、 B_r は Dy 量の増加とともに低下した。HDDR 処理における HD 処理後の時点で急冷した合金の粉末 X 線回折を行ったところ、(Nd, Dy)₂(Fe, Co) などの分解相の回折線に加え、Dy 量が多くなると (Nd, Dy)₂(Fe, Co)₁₄B 相 (2-14-1 相) の回折線が認められた。同じ HD 処理後急冷した合金について偏光顕微鏡観察を行った結果を Fig. 2 に示す。Dy 量が $x = 0$ の場合、磁区模様が明瞭に観察されないことから HDDR 処理により微細な再結合組織が生成していると推察される。 $x = 1.3, 2.5$ と Dy 量が増大した場合には、縞状の磁区模様が観察された。これは、均質化処理後の粗

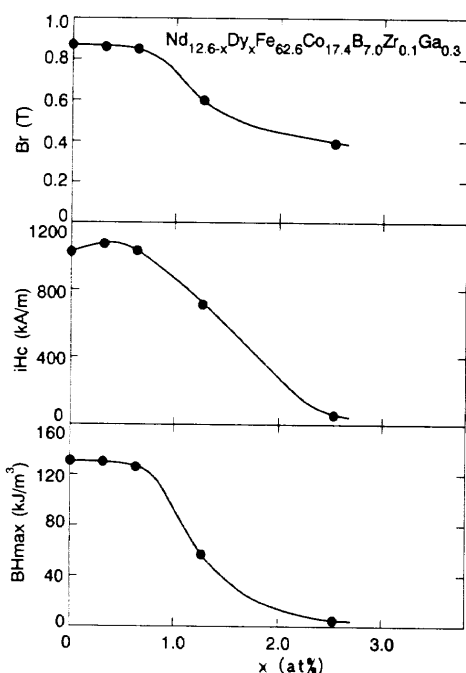


Fig. 1 Magnetic properties of bonded magnets made from $\text{Nd}_{12.6-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{62.6}\text{Co}_{17.4}\text{B}_{7.0}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ magnet powders produced by the HDDR process.

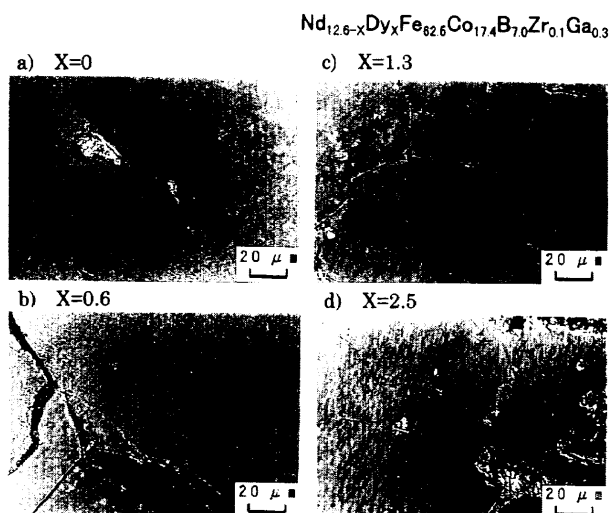


Fig. 2 Magnetic domain patterns of $\text{Nd}_{12.6-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{62.6}\text{Co}_{17.4}\text{B}_{7.0}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ alloy powders quenched after the HD process.

大な 2-14-1 相が HDDR 処理を行っても相変態を起こさず、微細再結合組織を形成しなかった領域と考えられる。

三嶋ら⁵⁾は、Dy 置換量とともに HDDR 反応が起こる最適水素圧力が上昇し、0.1 MPa では未反応になると述べている。また、Hirosawa ら⁶⁾は、添加元素を適正化した Dy 置換合金では、高保磁力が得られる HDDR 処理の最適水素圧力が 0.2 MPa 程度に上昇すると報告している。今回の結果から Dy 量の増加に対して保磁力が向上しない原因は、水素圧力 0.1 MPa の HDDR 処理では微細組織が形成されにくいためであることが組織的に裏付けられた。

次に、Dy 量と Co 量を変化させた合金の水素雰囲気中 DTA

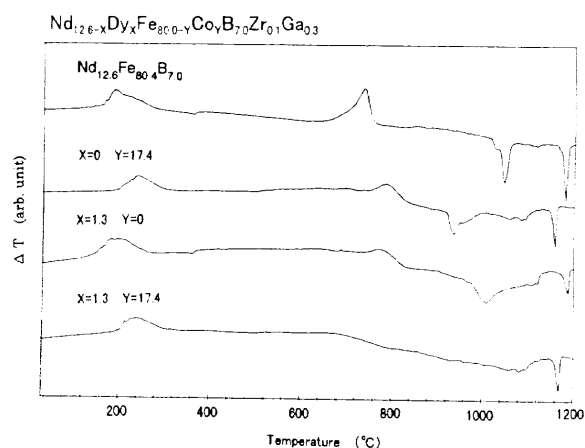


Fig. 3 DTA of $\text{Nd}_{12.6-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{80.0-y}\text{Co}_{17.4}\text{B}_{7.0}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ and $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{80.4}\text{B}_{7.0}$ alloys in a hydrogen atmosphere at atmospheric pressure.

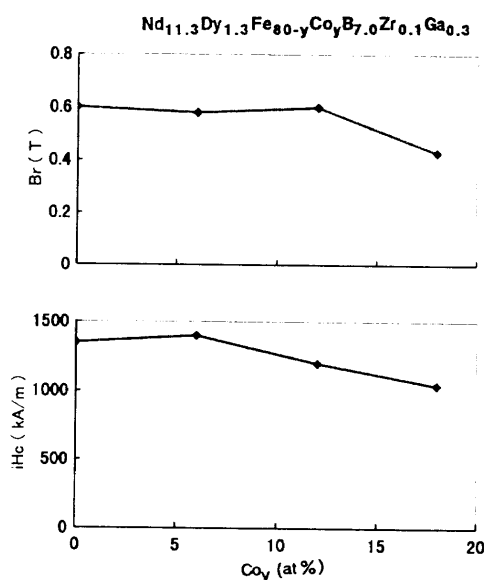


Fig. 4 Magnetic properties of bonded magnets made from $\text{Nd}_{11.3}\text{Dy}_{1.3}\text{Fe}_{80-y}\text{Co}_{17.4}\text{B}_{7.0}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ magnet powders obtained by the HDDR process.

の測定結果を Nd-Fe-B 3 元系合金の結果と比較して Fig. 3 に示す。x=1.3, y=17.4 では 600°C 以上での相分解および再結合反応に伴う各々発熱および吸熱のピークがほとんど確認されないが、x=1.3, y=0 の合金ではこれらのピークが観察された。この結果から、Dy 置換した合金系においても Co 量を低減すれば 0.1 MPa の水素雰囲気中で相分解反応が起こり、HDDR 処理によって再結合組織が形成されやすくなる可能性が考えられた。そこで、Co 量を変化させた合金について HDDR 処理による磁気特性の変化を調べた。Fig. 4 に、Dy 量を x=1.3 とし、Co 量を y=0~17.4 の範囲で変化させた合金を HDDR 処理して得た磁石粉末のボンド磁石特性を示す。Co 量 y ≤ 11.6 において B_r は 0.6 T 程度であったが H_c は 1200 kA/m を超える値を示した。以上の結果から、合金の Dy 量と Co 量を適正化すれば、水素圧力 0.1 MPa の HDDR 処理によっても 1200 kA/m 以上の高保磁力を有する磁石粉末が得られることがわかった。

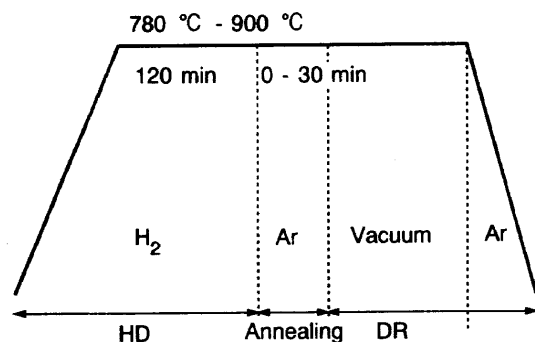


Fig. 5 Modified HDDR treatment pattern.

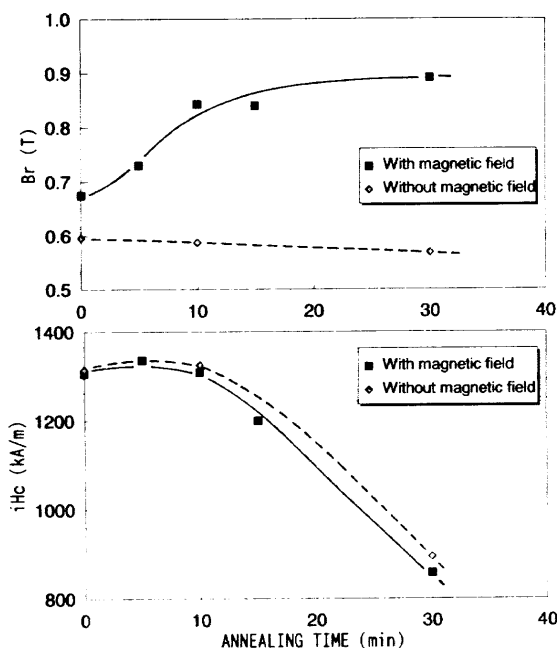
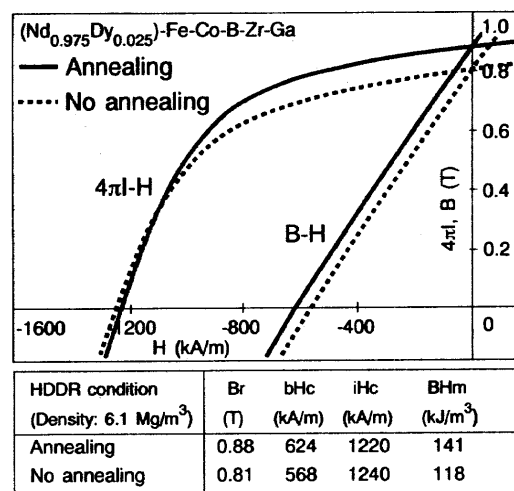


Fig. 6 Magnetic properties of bonded magnets made from magnet powders obtained by the modified HDDR process with various intermediate annealing times in Ar. The bonded magnets were prepared with and without the aligning magnetic field.

高保磁力が得られた原因としては、Co 量の低減によって HDDR 現象が促進され微細再結合組織が形成されやすくなったこと、および再結合 2-14-1 相の Co 成分減少の効果そのものが考えられる。後者に関しては、すでに Dy 置換合金の焼結磁石においても⁸⁾、Co 量が少ないほど高保磁力が得られることが知られている。HDDR 処理における水素圧力を変化させることにより、各 Co 量組成で適正な微細再結合組織を形成し保磁力の最適化が図れば、HDDR 磁石粉末の保磁力に及ぼす Co 量の影響が明らかになるとと思われる。

Fig. 4 で示した結果では、ボンド磁石の B_r が低く磁石粉末の高異方性化が達成されていない。Nd-Fe-B 系合金における HDDR 処理のもう一つの特徴である磁石粉末の異方性向上を試みた。Fig. 5 に今回用いた改良 HDDR 処理パターンを示す。HD 処理後に Ar 中熱処理を施してから脱水素の DR 処理を行い、その Ar 中熱処理の影響を調べた。水素圧力 0.1 MPa の HDDR 処理でも高保磁力が得られた Nd_{12.3}Dy_{0.3}Fe_{71.3}Co_{8.7}B_{7.0}-Zr_{0.1}Ga_{0.3} 合金を用い、Fig. 5 で示した各 Ar 中熱処理時間で

Fig. 7 Typical demagnetization curves of bonded magnets made from Nd-Dy-Fe-Co-B-Zr-Ga HDDR powders with high iH_c .

HDDR 処理して得られた磁石粉末について配向処理あり、なしのボンドを作製し、磁石粉末の異方性を評価した結果を Fig. 6 に示す。配向処理を施したボンド磁石の B_r は熱処理時間とともに上昇し、Ar 中熱処理は磁石粉末の異方性化に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。一方、 iH_c は熱処理時間が 10 min よりも長くなると低下した。

従来の真空引き脱水素（通常 DR 処理）初期では、雰囲気中の水素圧が低下し、脱水素の吸熱反応に伴い処理合金の温度が低下する。今回の Ar 中熱処理工程では、炉内温度の測定を行っていないが通常 DR 処理初期に比べて水素分圧と合金温度の低下が共に小さいと考えられる。このために、少なくとも Ar 中熱処理 5~10 min 程度で、通常 DR 処理初期では制御できなかった再結合 2-14-1 相の配向性（異方性）発現と保磁力発現に関する合金中の微視的な組織変化が起こっている可能性がある。仮に微視的な組織変化があった場合、再結合反応の一過程なのかあるいは Ar 中熱処理特有の現象なのか、加えて Dy 置換の影響がどこにあるのかに興味もたれる。これらを明らかにするには、Dy 置換有無の合金について Ar 中熱処理過程における合金の微細組織を観察し、通常 DR 処理過程の組織と詳細に比較する必要がある。さらに、それが HDDR 処理における異方性発現の機構解明への手がかりにもなるとと思われる。

この改良 HDDR 処理を行って得た Nd_{12.3}Dy_{0.3}Fe_{71.3}Co_{8.7}B_{7.0}-Zr_{0.1}Ga_{0.3} 組成の磁石粉末の代表的な磁気特性は、 $B_r = 1.27$ T, $iH_c = 1280$ kA/m, $(BH)_{max} = 283$ kJ/m³ であった。また、同一合金を用いて、適正化した改良 HDDR 処理における Ar 中熱処理あり、なしの場合で得られた磁粉の代表的なボンド磁石減磁曲線を Fig. 7 に示す。密度は共に 6.1 Mg/m³ であった。Ar 中熱処理を行うことによりボンド磁石で B_r が 0.81 T から 0.88 T まで向上し、 $iH_c = 1220$ kA/m, $(BH)_{max} = 141$ kJ/m³ の磁気特性を得た。Fig. 8 に、代表的な磁石粉末の高分解能 SEM 像を示す。200~300 nm の微細な再結合組織が観察され、これまで報告されている Dy 置換なしの磁石粉末と比べて結晶粒径の違いは認められなかった。

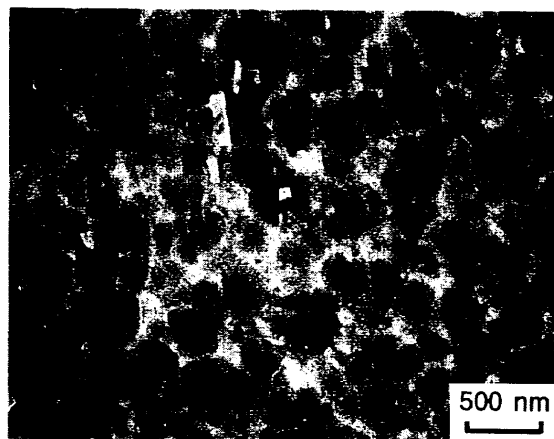


Fig. 8 High-resolution SEM image of Nd-Dy-Fe-Co-B-Zr-Ga magnet powder obtained by the modified HDDR process.

Table 1 Magnetic properties and temperature coefficients of $\text{Nd}_{126-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{80-y}\text{Co}_y\text{B}_{7.0}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ HDDR bonded magnets, (a) $x=0.3$, $y=8.7$; (b) $x=0$, $y=17.4$

	Br	bHc	iHc	BHmax	α	β
	(T)	(kA/m)	(kA/m)	(kJ/m ³)	(%/°C)	(%/°C)
(a)	0.85	580	1270	129	-0.10	-0.44
(b)	0.96	620	1090	161	-0.08	-0.52
					(20 °C- 100 °C)	

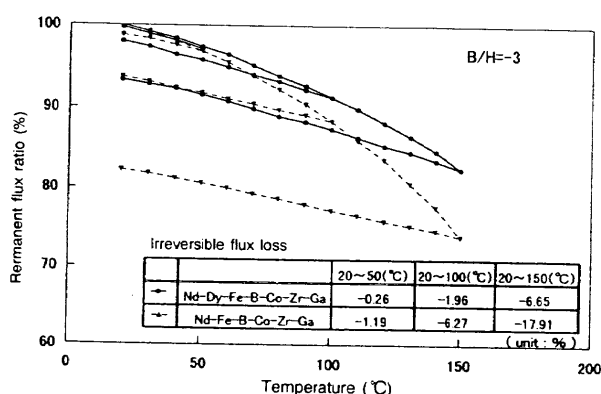


Fig. 9 Results of a heat cycling test for $\text{Nd}_{12.3}\text{Dy}_{0.3}\text{Fe}_{71.3}\text{Co}_{8.7}\text{B}_{7.0}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ and $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{62.6}\text{Co}_{17.4}\text{B}_{7.0}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ HDDR bonded magnets.

今回得られた高保磁力磁石粉末を用いたボンド磁石(a)の温度特性を調査した。比較のため、Dy置換を行わない高 B_r タイプのHDDR磁石粉末を使用した磁石(b)についても行った。Table 1に各磁石の磁気特性とその温度係数を示す。保磁力の

温度係数 β に関しては、Co量 $y=17.4$ の高 B_r 磁石(b)が $-0.52\%/^{\circ}\text{C}$ なのに対し、それよりもCo量が1/2である $y=8.7$ の高保磁力磁石(a)の方が $-0.44\%/^{\circ}\text{C}$ と改善されており、超急冷磁石粉末(MQP-B)の $\beta=-0.40\%/^{\circ}\text{C}$ に近い値を示した。Hirosawaら⁶⁾や池上と広沢⁷⁾は磁石(a)よりもCo量が多い(15~16 at%)Dy置換合金で得た高保磁力(1278 kA/m)磁粉の β が $-0.50\sim-0.48\%/^{\circ}\text{C}$ であることを報告している。この報告と今回の実験結果を考え合わせると、Co量の増加は2~14-1相のキュリー温度を上昇させるのが、 β の改善にはあまり寄与しないことが考えられる。Fig. 9にTable 1で示した磁石の熱サイクル試験の結果を示す。高保磁力磁石(a)は、高 B_r 磁石(b)に比べ150°Cでの不可逆減磁率が $B/H=-3$ で1/3程度まで低減し100°Cでは-2%以下となった。このことから、HDDR磁粉を用いたボンド磁石の温度安定性は、磁粉の保磁力増大により向上することが確かめられた。

4. ま と め

$\text{Nd}_{11.3}\text{Dy}_{13}\text{Fe}_{80-y}\text{Co}_y\text{B}_{7.0}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ 合金に水素圧力0.1 MPaのHDDR処理を行い、Dy量 x とCo量 y に対する磁石粉末の磁気特性を調べた。その結果、 $y \leq 11.6$ at%の範囲において、1200 kA/mを超える高い iH_c を示す磁石粉末を得た。また、HD処理後に適切なAr中熱処理を行うと、磁石粉末の磁気異方性が向上することを見だし、 $\text{Nd}_{12.3}\text{Dy}_{0.3}\text{Fe}_{71.3}\text{Co}_{8.7}\text{B}_{7.0}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ 組成の磁石粉末で $B_r=1.27\text{ T}$, $iH_c=1280\text{ kA/m}$, $(BH)_{\max}=283\text{ kJ/m}^3$, $\beta=-0.44\%/^{\circ}\text{C}$ の磁気特性を得た。

文 献

- 1) 森本耕一郎: '97 磁気応用技術シンポジウム資料, 千葉, 1997, p. 5-3-1 (日本能率協会, 東京, 1997).
- 2) T. Takeshita and R. Nakayama: Proc. the Symposia Rare-earth Iron Base Permanent Magnet Materials of the 3rd IUMRS International Conference on Advanced Materials '93, ed. by M. Homma et al., Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 14 B, 955 (1994).
- 3) M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, and K. Hiraga: IEEE Trans. Magn., 20, 1584 (1985).
- 4) 中山亮治, 森本耕一郎: 第4回希土類サマースクール資料, 神戸, 1996, p. 44 (日本希土類学会, 大阪, 1996).
- 5) 三嶋千里, 御手洗浩成, 本蔵義信: 第20回日本応用磁気学会学術講演概要集, 1996, p. 85 (日本応用磁気学会, 東京, 1992).
- 6) S. Hirosawa, M. Uehara, S. Mino, N. Ishigaki, and T. Tomida: J. Appl. Phys., 81, 4821 (1997).
- 7) 池上 尚, 広沢 哲: 粉体および粉末冶金, 44, 818 (1997).
- 8) M. Tokunaga, M. Tobise, N. Meguro, and H. Harada: IEEE Trans. Magn., 22, 904 (1986).

1997年10月27日受理, 1998年2月2日採録