

## Ga添加Nd-Fe-B系HDDR磁石粉末の磁気特性

## Magnetic Properties of Ga-Added Nd-Fe-B HDDR Powders

村井宏行, 中村 元 (現: 信越化学工業(株)), David Book, 籠谷 登志夫,

杉本 諭, 岡田益男, 本間基文

東北大学大学院工学研究科, 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 02 (〒980-8579)

H. Murai, H. Nakamura, D. Book, T. Kagotani,

S. Sugimoto, M. Okada, and M. Homma

Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579

(1999年10月28日受理, 2000年1月25日採録)

The effect of Ga addition on the enhancement of coercivity in HDDR-treated Nd-Fe-B powders, was investigated. Microstructural observation revealed that Ga addition suppresses grain growth of recombined  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  during the DR process. Analysis using the microstructural parameters in Kronmüller's equation shows that the  $\alpha_K$  value of Ga-added samples (0.48) is larger than that of ternary samples (0.12), which suggests that Ga leads to the development of reduced surface anisotropy in the recombined  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  grains.

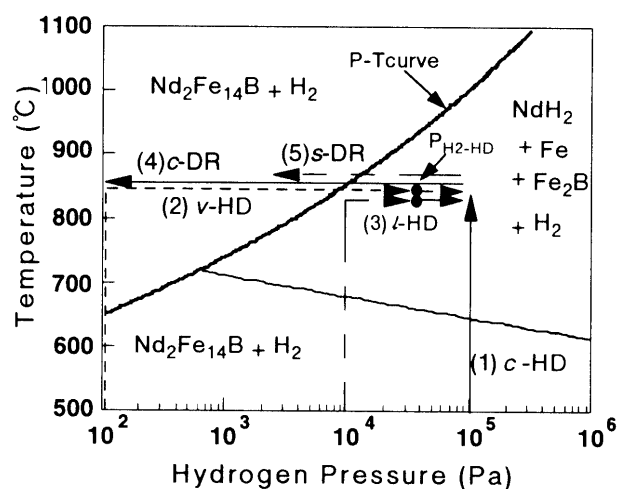
**Key words** : Nd-Fe-B, HDDR, coercivity, Kronmüller's equation, recombined grains

## 1. はじめに

HDDR処理 (Hydrogenation Disproportionation Desorption Recombination) により作製されたNd-Fe-B系ボンド磁石粉末は, その保磁力が液体急冷薄帯に比べて低いものの作製条件により異方性化することが報告されており<sup>1) 2)</sup>, 高性能ボンド磁石粉末として注目されている. しかし, HDDR処理した異方性磁石粉末における $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒のc軸分散度は立体角で $18^\circ$ とまだ高い結晶配向性を示しておらず<sup>3)</sup>, さらに高性能化のためには異方性の向上と保磁力の増大が必要とされている. これらの点において, 我々はまず異方性の向上を目指し, HDDR処理の指針となる Fig. 1のような再結合反応平衡水素圧 $P_{\text{recomb.}}$ と温度 $T$ の関係 (P-T曲線) を求めて, 相関係図を作成した. これをもとにHDDR処理条件について検討したところ, 従来の水素雰囲気中昇温 ( (1) c-HD処理) とは異なり真空中で昇温し処理温度に達してから水素を導入する処理 ( (2) v-HD処理) によって不均化反応を生じさせ, さらにその後の真空中熱処理 ( (4) c-DR処理) の前にArあるいは減圧水素という高い水素分圧で熱処理 ( (5) s-DR処理) を行って再結合反応を開始させることで, 高い異方性の磁石粉末が得られることを明らかにした<sup>4)</sup>. さらに, v-HD処理における不均化反応開始水素圧 (これを初期水素圧 $P_{\text{H2-HD}}$ と称する) を低くする, すなわちP-T曲線に近い水素圧を用いることによって三元系合金でも $B_r=1.4\text{T}$ なる高い残留磁束密度を有する高異方性粉末の作製に成功した<sup>5)</sup>.

一方, 高保磁力化については不均化反応を生じさせる水素中熱処理をv-HD処理ではなく, 低水素圧下で昇温する水素中熱処理 ( (3) l-HD処理, 昇温時の水素圧を $P_{\text{H2-HD}}$ と称する) を用いることにより, 高い異方性を維持したままv-HD処理よりも高い保磁力が得られることがわかった<sup>5)</sup>.

また添加元素の効果についても検討したところ, これまで異方性化に効果があると報告されていたGa添加は, P-T曲線を低温, 高压側にシフトさせることがわかった. すなわちGaを添加すると, HDDR処理条件が変化し従来のc-HDとc-DRより成る熱処理でも異方性化すると推察された. そこでv-HD処理において初期水素圧 $P_{\text{H2-HD}}$ と再結合反応平衡水素圧 $P_{\text{recomb.}}$ の差 $\Delta(\ln P_{\text{H2-HD}} - \ln P_{\text{recomb.}})$ に対する磁気特性の変化を調べたところ, 残留磁束密度は三元系, Ga0.5at%添加合金ともほぼ同じ値を示したのに対し, 保磁力はGa添加合金が三元系合金の約2倍の値を示した. すなわち, Ga添加は異方性化よりも保磁力増大に効果があることがわかった. さらに, Ga0.5at%添加合金に対してl-



**Fig. 1** Hydrogen pressure-temperature curve of the recombination reaction of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  compound, and various processing treatments for disproportionation and recombination reactions.

HD処理することにより高い異方性を維持したまま最大  $1.03 \text{ MA m}^{-1}$  まで保磁力を増加できることを見出している<sup>5)</sup>。しかし、Ga添加による保磁力増大の要因について詳細はまだ明らかにされていない。

そこで本研究ではI-HD処理を用いて作製したNd-Fe-B系HDDR粉末の組織観察および保磁力の温度変化からKronmüllerの式における組織パラメータを用いてGa添加による保磁力の増大の要因について調べた。

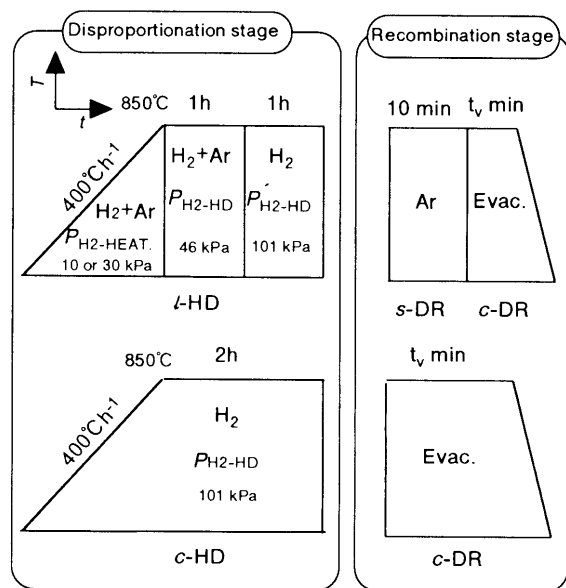
## 2. 実験方法

$\text{Nd}_{12.2}\text{Fe}_{81.8-x}\text{Ga}_x\text{B}_{6.0}$  ( $x=0, 0.5$ ) 組成合金を  $1150^\circ\text{C}$ 、50時間均質化処理し、Hydrogen Decrepitation処理により微粉化したものを供試料とした。HDDR処理における水素中熱処理はFig. 2に示すようなI-HD処理を用いた。I-HD処理は最も高い保磁力が得られた処理条件を採用し、三元系合金においては昇温時の水素圧を  $P_{\text{H}_2\text{-HEAT}}=10 \text{ kPa}$ 、初期水素圧を  $P_{\text{H}_2\text{-HD}}=46 \text{ kPa}$ 、0.5at% Ga添加合金においては昇温時の水素圧を  $P_{\text{H}_2\text{-HEAT}}=30 \text{ kPa}$ 、初期水素圧を  $P_{\text{H}_2\text{-HD}}=46 \text{ kPa}$  で行った。再結合反応を起こさせる熱処理としては、10分間のArガスによるs-DR処理後c-DR処理を行った。なお、処理温度は  $850^\circ\text{C}$  とし、一部の試料には比較のため従来のc-HD処理の後c-DR処理を行った。組織観察にはSEMを、磁気特性の測定にはVSMを用いた。室温から  $175^\circ\text{C}$  における保磁力の測定には、HDDR粉末を無磁界中で圧粉後樹脂を含浸して固め（充填率約60vol.%）、一辺約3mmの立方体に切り出したものを供試料とした。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 Ga添加の組織への影響

Ga添加による保磁力増大の要因を調べるため、再結合



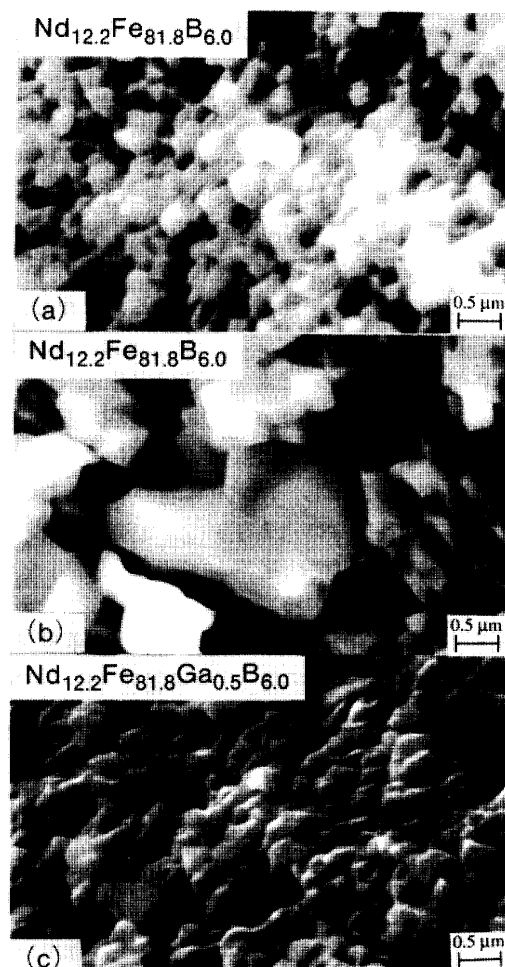
**Fig. 2** Schematic illustration of the different HDDR treatments used in this study.

組織の観察を行った。Fig. 3は  $850^\circ\text{C}$  でI-HD処理後、10分間のArガスによるs-DR処理をし、c-DR処理した  $\text{Nd}_{12.2}\text{Fe}_{81.8}\text{B}_{6.0}$  および  $\text{Nd}_{12.2}\text{Fe}_{81.3}\text{Ga}_{0.5}\text{B}_{6.0}$  合金粉末の破断面のSEM写真である。三元系合金の再結合組織はFig. 3 (a)に見られるように  $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$  の微細な部分も存在したが、

(b)に示したように  $1 \mu\text{m}$  以上の大きい結晶粒も一部確認された。一方、Ga添加合金においては(c)に見られるように  $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$  の微細な結晶粒からなっており、三元系合金において見られた  $1 \mu\text{m}$  以上の粗大粒は確認されなかった。これよりGa添加には再結合組織における結晶粒の粗大化を抑制する効果があるため、保磁力が増大するものと考えられるが、これだけの要因で前述したように三元系合金と比べ約2倍の保磁力を示すとは考えにくい。そこで、次節で示すようにKronmüllerの式における組織パラメータを用いて検討を行った。

### 3.2 Kronmüllerの式における組織パラメータを用いての検討

Kronmüllerの式における組織パラメータを用いて検討を行うに際し、三元系合金およびGa0.5at%添加合金の等方性ボンド磁石を作製して各温度における磁気特性を測定した。Fig. 4にそれらの減磁曲線を示す。室温付近の保磁力は三

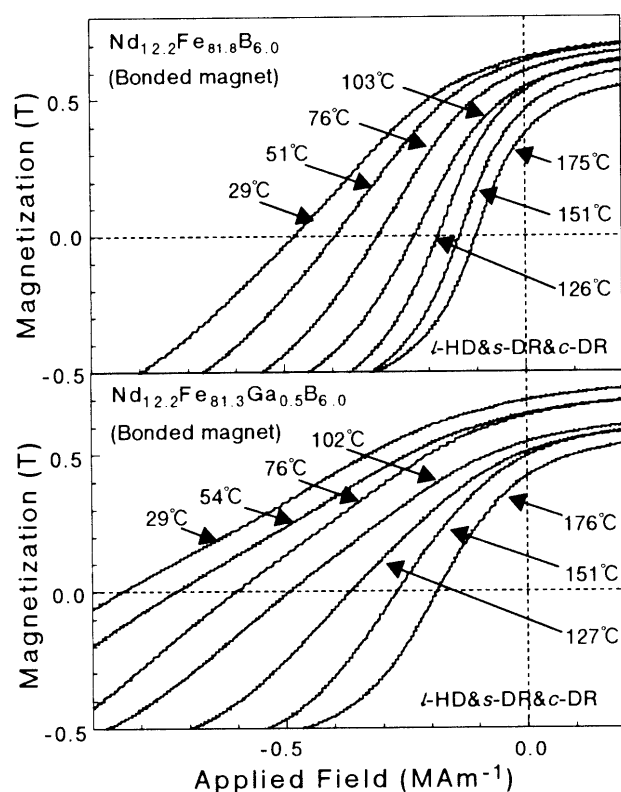


**Fig. 3** SEM microstructures of (a), (b)  $\text{Nd}_{12.2}\text{Fe}_{81.8}\text{B}_{6.0}$  and (c)  $\text{Nd}_{12.2}\text{Fe}_{81.3}\text{Ga}_{0.5}\text{B}_{6.0}$  after I-HD treatment at  $850^\circ\text{C}$ .

元系合金で $0.48 \text{ MA m}^{-1}$ ，Ga0.5at%添加合金においては $0.83 \text{ MA m}^{-1}$ なる値を示した．これらの値は報告値<sup>5)</sup>に比べ低いものの，Ga0.5at%添加合金の方が高いという同様の傾向を示している．また，各温度における保磁力を比較しても三元系合金に比べGa0.5at%添加合金のほうが高い値を示し， $175^\circ\text{C}$ 付近においては各々 $0.1 \text{ MA m}^{-1}$ ， $0.19 \text{ MA m}^{-1}$ なる値を示した．

この測定から得られた保磁力値を用いて，三元系合金およびGa添加合金のボンド磁石における保磁力の温度係数を求めた．比較のため従来のc-HD処理とc-DR処理によりHDDR処理を施した三元系合金の試料についても同様の測定を行った．Fig. 5にその結果を示す．三元系合金及び0.5at%Ga添加合金における保磁力の温度係数 $\beta$ はそれぞれ $-0.537\%^\circ\text{C}^{-1}$ ， $-0.536\%^\circ\text{C}^{-1}$ とほぼ同じ値を示しており，これらの値は従来のc-HD処理，c-DR処理でHDDR処理を行った試料の $\beta$ の値( $\beta = -0.524\%^\circ\text{C}^{-1}$ )ともほぼ同じ値となった．これより，Ga添加による $\beta$ への影響はほとんどないと考えられ，室温において高い保磁力を示すGa添加合金の方が高温においても高い保磁力を示すことになる．また，この $\beta$ の絶対値はMQ粉を用いたボンド磁石の値( $\beta = -0.36\%^\circ\text{C}^{-1}$ )<sup>6)</sup>に比べ大きく，この温度特性の改善も今後の課題である．

次に，この測定によって得られた各温度における保磁



**Fig. 4** Demagnetization curves of HDDR-treated  $\text{Nd}_{12.2}\text{Fe}_{81.8}\text{B}_{6.0}$  and  $\text{Nd}_{12.2}\text{Fe}_{81.3}\text{Ga}_{0.5}\text{B}_{6.0}$  bonded magnets, measured at various temperatures.

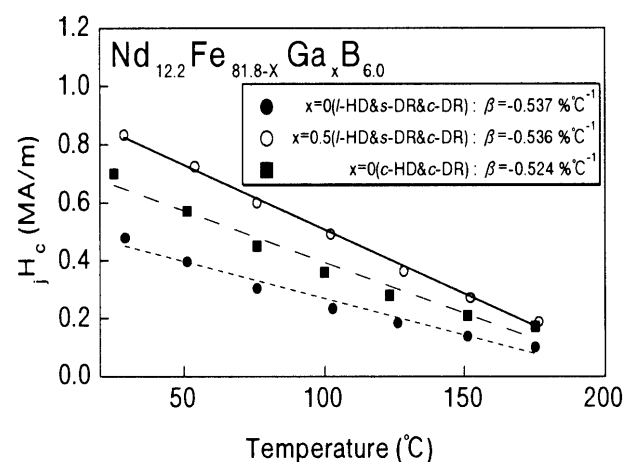
力をKronmüllerの式に当てはめて組織パラメータによる検討を行った．Nd-Fe-B系HDDR磁石では結晶粒子サイズは単磁区臨界径に近いにもかかわらず，その得られる保磁力は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の $H_A$ に比べて低い．また，初磁化曲線の立ち上がりも良い<sup>7)</sup>ことから本系磁石の磁化反転は逆磁区の核生成が支配的であると考えられる．この場合の磁石の保磁力は化合物の異方性磁界の他に，結晶配向度，結晶粒径，結晶の表面状態等の合金組織からの因子によって影響を受け<sup>8)</sup>，Kronmüllerはそれらの因子をパラメータ化することによって核生成磁界 $H_N$ (=保磁力 $J_c$ )を次式のように表した<sup>9)</sup>．

$$\mu_0 H_N = \mu_0 \alpha_K \alpha_\phi H_A - N_{\text{eff}} J_s \quad (3-1)$$

ここで $H_A$ は異方性磁界であり， $\alpha_K$ は粒子表面付近の異方性磁界の減少に関するパラメータ， $\alpha_\phi$ は強磁性相粒子の配向の乱れに関するパラメータ， $N_{\text{eff}}$ は非強磁性や粒子表面の形状に起因する反磁界に寄与するパラメータである．なお，本研究では無配向の等方性磁石を用いたので， $H_N$ の代わりに減磁曲線上で磁化率が極大となる印加磁界 $H_{\text{crit}}$ を用いた．また， $\alpha_\phi H_A$ は無配向の等方性磁石においては最小値をとるべきであり， $H_N^{\text{min}} = \alpha_\phi H_A$  ( $\phi$ は印加磁界とc軸とのなす角度を示し，等方性すなわち $\phi = \pi/4$ のとき $\alpha_\phi$ は最小値をとる<sup>8)</sup>)で表され，さらに $H_{\text{crit}}$ ， $H_N^{\text{min}}$ ， $J_s$ は温度による変数なので(3-1)式は

$$\mu_0 H_{\text{crit}}(T)/J_s(T) = \mu_0 \alpha_K H_N^{\text{min}}(T)/J_s(T) - N_{\text{eff}} \quad (3-2)$$

と表せる．各温度における $H_{\text{crit}}$ ， $H_N^{\text{min}}$ ， $J_s$ の値を代入することにより直線関係式を求め，その傾きから $\alpha_K$ を，切片から $N_{\text{eff}}$ を導いた．ここで各温度における $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の $H_N^{\text{min}}(T)$ ， $J_s(T)$ の値は文献値を用いた<sup>10)</sup>．



**Fig. 5** Temperature dependencies of the coercivities of HDDR treated  $\text{Nd}_{12.2}\text{Fe}_{81.8}\text{B}_{6.0}$  (● l-HD&s-DR&c-DR, ■ c-HD&c-DR) and  $\text{Nd}_{12.2}\text{Fe}_{81.3}\text{Ga}_{0.5}\text{B}_{6.0}$  (○ l-HD&s-DR&c-DR) alloys.

Fig. 4における結果をもとに三元系およびGa0.5at%添加合金について (3-2) 式より得られる  $\mu_0 H_{\text{crit}}(T)/J_s(T)$  と  $\mu_0 H_N^{\text{min}}(T)/J_s(T)$  の関係, ならびにこれより求めた75~175℃の温度範囲における  $\alpha_K$ ,  $N_{\text{eff}}$  の値をFig. 6に示す。ここで, 室温付近 (29~54℃) のプロットは直線から大きく外れるため検討から外し, それ以上の温度範囲 (75~175℃) で組織パラメータを検討した。室温付近のデータが直線から大きく外れる理由としては, 文献から用いたNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの $J_s$ の温度変化が直線的では無く室温付近において減少が小さくなるためと考えられる。Fig. 6においてまず  $\mu$ -HD処理および $c$ -HD処理した三元系合金の  $\alpha_K$  を比較すると, 前者は0.12であり後者の0.27に比べて低いことがわかる。すなわち $\mu$ -HD処理すると再結合結晶粒の表面近傍の異方性磁界の減少が大きく, これによって保磁力が低くなるものと考えられる。これに対して $\mu$ -HD処理したGa0.5at%添加合金の  $\alpha_K$  は0.48と三元系合金の値に比べ高い値を示していることから, 表面近傍の異方性磁界の減少が軽減され, 高い保磁力を示すと考えられる。しかしながら,  $N_{\text{eff}}$  の値が1.04と他の試料に比べて大きいこと保磁力の値は $c$ -HD処理した三元系合金に近い値をとっている。この  $N_{\text{eff}}$  の増加の理由については検討中であるが詳細は不明である。以上より, Ga添加による保磁力増大の要因としては, 前節に示した再結合結晶粒の粗大化の抑制以外に再結合粒子表面付近の結晶性が改善されることも保磁力増大の要因の一つとして考えられる。

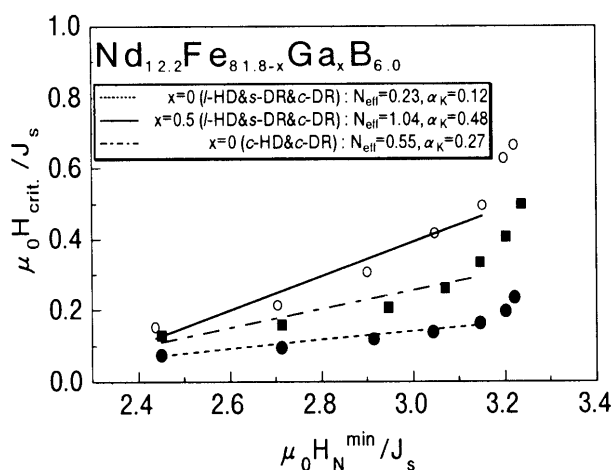


Fig. 6 Comparison of microstructural parameters ( $\alpha_K$  and  $N_{\text{eff}}$ ) of Nd<sub>12.2</sub>Fe<sub>81.8</sub>B<sub>6.0</sub> (●  $\mu$ -HD& $s$ -DR& $c$ -DR, ■  $c$ -HD& $c$ -DR) and Nd<sub>12.2</sub>Fe<sub>81.3</sub>Ga<sub>0.5</sub>B<sub>6.0</sub> (○  $\mu$ -HD& $s$ -DR& $c$ -DR) alloys.

#### 4.まとめ

本研究では, Nd-Fe-B系HDDR磁石粉末においてGa添加による保磁力の増大の要因について組織観察およびKronmüllerの式における組織パラメータを用いて調べ, 以下のような結果を得た。

1)再結合組織の観察から, Ga添加によって再結合結晶粒の粗大化が抑制されるものと考えられる。

2)三元系およびGa0.5at%添加合金における保磁力の温度係数 $\beta$ はそれぞれ $-0.537\%^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $-0.536\%^\circ\text{C}^{-1}$ とほぼ同じ値となり, Ga添加の温度特性への影響はほとんど見られなかった。

3)Ga0.5at%添加合金の  $\alpha_K$  は0.48と三元系合金の0.12よりも高いことから, Ga添加により再結合粒子表面近傍の結晶性も改善されているものと推察される。

**謝辞** 本研究に対し多大な御協力を頂きました木暮亮介氏に深く感謝致します。

本研究の一部は文部省科学研究費 (特定領域A「プロチウム新機能」10148102, 基盤研究10450252, 10555240, 萌芽的研究1187145) の援助を受けて行われた。

#### 文献

- 1) T. Takeshita and R. Nakayama : Proc. 12th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Canberra, p.670 (1992).
- 2) H. Nakamura, R. Suefujii, S. Sugimoto, M. Okada and M. Homma : *J. Appl. Phys.*, **76**, 6828 (1994).
- 3) R. Nakayama, T. Takeshita, M. Itakura, M. Kuwano and K. Oki : *J. Appl. Phys.*, **76**, 415 (1994).
- 4) H. Nakamura, K. Kato, D. Book, S. Sugimoto, M. Okada and M. Homma : *J. Magn. Soc. Japan*, **23**, 300 (1999).
- 5) H. Nakamura, K. Kato, D. Book, S. Sugimoto, M. Okada and M. Homma : *The 1999 IEEE INTERNATIONAL MAGNETICS CONFERENCE, Kyongju Korea*, DD-12 (1999).
- 6) 下田達也:日本応用磁気学会誌: 17, 32 (1993).
- 7) R. Nakayama, T. Takeshita : *J. Appl. Phys.*, **70**, 3770 (1991).
- 8) H. Kronmüller : *Phys. Stat. Sol. (b)*, **144**, 385 (1987).
- 9) H. Kronmüller and K. D. Durst : *J. Magn. Mater.*, **74**, 291 (1988).
- 10) G. Martinek and H. Kronmüller : *J. Magn. Mater.*, **86**, 177 (1990).