研 究

異方性微粉末成形体の HDDR 処理により作製したサブミクロン結晶
Nd-Fe-B 系異方性バルク磁石の組織と磁気特性

野澤 宣介, 西内 武司, 広沢 哲

日立金属(株) NEOMAX カンパニー磁性材料研究所, 〒 618-0013 大阪府三島郡島本町江川 2-15-17.

Microstructure and Magnetic Properties of Submicron-grained Nd-Fe-B Anisotropic Bulk
Permanent Magnets Prepared from Compressed Aligned Fine Powder
via Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination

Noriyuki Nozawa, Takeshi Nishiuchi and Satoshi Hirosawa

Magnetic Materials Research Laboratory, NEOMAX Company, Hitachi Metals, Ltd., 2-15-17 Egawa, Shimamoto-cho, Mishima-gun,
Osaka 618-0013, Japan.

Received August 27, 2009

SYNOPSIS

We applied Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination (HDDR) treatment on compacts of fine powder of Nd-Fe-B-based alloys to obtain porous, submicron-grained bulk permanent magnets. The crystallographic orientation of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ particles was maintained in the porous magnets, which could be further densified to the full density by hot pressing. Significant improvements over conventional HDDR-processed magnets were observed in the squareness of demagnetization curves for the full-density bulk magnets.

KEY WORDS

Nd-Fe-B, HDDR, Fine crystal, Porous magnet, Hot pressing

1 緒 言

Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination (HDDR) 法は、水素ガスが関与する反応により結晶方位の揃った微細結晶を得る熱処理方法として、Nd-Fe-B系の異方性ボンド磁石用粉末の製造方法に適用されている^{1,2)}。

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を主相とする Nd-Fe-B 系合金では、合金を 700 ~ 900 °C の高温で水素ガス雰囲気中に保持すると水素化、相分離し (“Hydrogenation-Disproportionation (HD) 反応”), NdH_2 , $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2B の 3 相の不均化組織となる。その後、高温下で減圧 (低水素分圧) 雰囲気にすると合金から水素ガスが排出され、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相に再結合される (“Desorption-Recombination (DR) 反応”)。また Nd-Fe-B 系合金の HDDR 処理では Co などの添加や、水素分圧の制御によって HD 反応を緩慢に行うことにより、再結合した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の容易磁化軸の方位が処理前合金の容易磁化軸の方位をある程度引き継ぎ、異方性磁石が得られることが知られている^{1,3)}。

しかし HDDR 法により作製されたボンド磁石用粉末 (“HDDR 磁粉”) は、減磁曲線の角形性が悪く不可逆熱減磁が大きいと、耐熱性を要求される用途に使用しづらいという問題がある。横ら⁴⁾は HDDR 磁粉に保磁力のばらつきが存在

し、それが角形性の悪化の一因であることを指摘しており、このことから HDDR 磁粉を構成する個々の粒子間、あるいは単一の粒子内に保磁力のばらつきが存在していることが示唆される。保磁力のばらつきは、例えば主相の結晶粒径や、保磁力に影響を及ぼすと報告されている粒界相^{5,6)}などの組織が均質でないことを示している。一般的にボンド磁石に用いられる異方性の HDDR 磁粉は、成形性を考慮して原料粉末の粒子径を 10 μm ~ 150 μm 程度としているが、原料粉末のなかでも例えば 150 μm のような比較的大きな粒子径の粒子一個の反応過程に着目すると、粒子の表面から内部に向かって反応の進行の程度に差が生じることが予想される。特に HD 反応時の不均化組織の形態は、反応時間とともに大きく変化することが知られ⁷⁾、その形態にもなって DR 反応後の組織も異なると考えられる。また組織変化との直接的な関連性は明らかになっていないものの、最終的に得られる HDDR 磁粉の保磁力も HD 反応の時間にもなって変化することが知られており⁷⁾、このことから特に粒子径の大きな粒子内に保磁力のばらつきが発生し、角形性が低下していると推測される。

そこで本研究では原料粉末を約 5 μm に微粉砕し、反応を均質化させることによる個々の磁粉粒子内の組織および保磁力

のばらつきの低減と、それに伴う角形性向上の可能性について検討を行った。またこのとき、微粉砕した原料粉末を磁界中成形しNd₂Fe₁₄B相の磁化容易軸を揃えておくことで、HDDR処理時の焼結による異方性バルク磁石の作製を試みた。

2 試料および実験方法

これまでGutfleischらの報告⁵⁾やLiらの報告⁶⁾によりHDDR磁粉の結晶粒界におけるNdリッチ相の存在がH_{cj}に影響を及ぼすことが示唆されている。そこで本研究では、原料粉末の微粉砕にともなう酸素量増加によるNdリッチ相の減少を考え、一般的なHDDR磁粉と同様の希土類量であるNd_{12.8}Fe_{64.1}Co₁₆B_{6.5}Ga_{0.5}Zr_{0.1}組成と、希土類量を増したNd_{13.7}Fe_{63.2}Co₁₆B_{6.5}Ga_{0.5}Zr_{0.1}組成の2種類のストリップキャスト合金を原料合金として使用した。

はじめに、合金を水素吸蔵崩壊法によって数百μmに粗粉砕した後、ジェットミルを用いて中心粉末径D₅₀≒5μmとなるように微粉砕した。微粉砕粉を磁界強度1.5T、プレス圧力50MPaで磁界中成形し、作製した成形体に対しHDDR処理を行った。HDDR処理は“アイソサーマル処理”⁸⁾(または“Solid-HDDR処理”⁹⁾)を適用し、Ar雰囲気中で840℃まで昇温してから水素雰囲気中で2時間、HD処理した後、減圧Ar中で1時間、DR処理を行った。ヒートパターンをFig.1に示す。

得られた試料(バルク体)は、寸法と単重から密度を求めた。また試料の構成相をX線回折法(XRD)で評価し、試料の破断面における微細組織を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。さらに試料の磁気特性をBHトレーサーで測定した。酸素、窒素、炭素を含む試料の成分を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)、非分散赤外線吸収法(NDIR)、熱伝導度法(TCD)によって分析した。

一方、さらに希土類量の多いNd_{14.2}Fe_{70.8}Co₈B_{6.5}Ga_{0.5}のストリップキャスト合金を用いた場合は、上記と同様の条件でHDDR処理まで行い、得られた試料(バルク体)をホットプレス装置にて真空中(10⁻²Pa以下)で、温度を700℃、温度保持時間を1時間、プレス圧力を50MPa、プレス方向を磁界中成形時の配向方向としホットプレスを行った。試料の寸法と単重からホットプレス前後の密度を求めた。またホットプレス前後の試料の微細組織を電解放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察した。さらにホットプレス前後の試料の磁気特性をBHトレーサーで測定した。

Fig.1 Heat treatment pattern in this work.

3 実験結果および考察

3.1 HDDR 処理によって得られた試料の外観と密度変化

Table 1にHDDR処理前後での試料の密度を、Fig.2にNd_{13.7}Fe_{63.2}Co₁₆B_{6.5}Ga_{0.5}Zr_{0.1}組成で作製したHDDR処理前の成形体とHDDR処理後の試料の外観写真を示す。840℃のHDDR処理でも焼結による収縮が起こり、密度が増加することがわかった。またFig.2のHDDR処理後試料はサーフェスグラインダーによる研削加工が可能であり、HDDR処理によって十分な機械強度を有する焼結体を得られることがわかった。

3.2 HDDR 処理後の試料の結晶方位

Fig.3にHDDR処理後の試料のXRDパターンを示す。測定面は成形時の磁界付与方向に垂直な面とした。Nd₂Fe₁₄B相に帰属するピークが観測され、主相であるNd₂Fe₁₄B相への再結合が起こっていることがわかる。また、Nd₂Fe₁₄B相に帰属するピークのなかでも特にc面近傍の面指数ピーク強度が高いことから、HDDR処理後も磁界中成形時に配向させたc軸(Nd₂Fe₁₄B相の容易磁化軸)の方位が維持されていることがわかる。

3.3 HDDR 処理後の試料の磁気特性

Fig.4に、BHトレーサーによって測定した試料の減磁曲線を示す。希土類組成比の高いNd_{13.7}Fe_{63.2}Co₁₆B_{6.5}Ga_{0.5}Zr_{0.1}組成は高い固有保磁力(H_{cj})を発現し、希土類組成比の低いNd_{12.8}Fe_{64.1}Co₁₆B_{6.5}Ga_{0.5}Zr_{0.1}組成は100kA/m以下の低いH_{cj}に留まった。高いH_{cj}を発現したNd_{13.7}Fe_{63.2}Co₁₆B_{6.5}Ga_{0.5}Zr_{0.1}組成において、角形性の指標としているH_k/H_{cj}(H_kは着磁した試料の磁化が残留磁束密度(B_r)の90%になる減磁界の大きさ)が0.69とHDDR法によって作製された磁石として比較的良好な値を有していた。その要因として、次の二つが考えられる。一

Table 1 Densities of samples before and after HDDR treatment.

Composition	Density × 10 ³ (kg/m ³)	
	Before HDDR	After HDDR
Nd _{12.8} Fe _{64.1} Co ₁₆ B _{6.5} Ga _{0.5} Zr _{0.1}	4.19	5.28
Nd _{13.7} Fe _{63.2} Co ₁₆ B _{6.5} Ga _{0.5} Zr _{0.1}	4.19	5.46

Fig.2 Appearance of the compacts before and after HDDR treatment.

Fig.3 XRD patterns of the compacts after HDDR treatment.

Fig.4 Demagnetization curves of the compacts after HDDR treatment.

つはストリップキャスト合金を原料合金としたことで、一般的にHDDR磁粉に用いられるインゴットなどに比べ合金中のNdリッチ相の分布が微細に分散したために、保磁力に寄与すると考えられる粒界相の分布等が適正化されたことが考えられる。もう一つは原料粉末を微粉碎したことにより、反応が均一に進行し、材料内の組織ばらつきが低減したことが考えられる。

3.4 HDDR 処理後の試料の微細組織

Fig.5に各試料の破断面SEM写真を示す。いずれの試料も、数 μm の孔が試料全体に見られる多孔質構造であることがわかる。さらに、元の原料粉末の粒子同士がネッキングを起こしているのが確認され、これによって研削加工可能な強度が

Fig.5 SEM images of the compacts after HDDR treatment.

得られたものと考えられる。

ここで低い H_{cJ} にとどまった $\text{Nd}_{12.8}\text{Fe}_{64.1}\text{Co}_{16}\text{B}_{6.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}$ の破断面は、元の粉末粒子の結晶粒内やネッキングを起こした接点で破断しているのに対し、高い H_{cJ} を発現した $\text{Nd}_{13.7}\text{Fe}_{63.2}\text{Co}_{16}\text{B}_{6.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}$ の破断面では粒径 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の微細結晶粒

が見られ、その結晶粒界で粒界破断していることがわかる。この微細結晶粒の粒径は一般的なHDDR磁粉の結晶粒径と同等である。両組成の試料における H_c の差は、この組織の違いによるものと考えられる。

一般的なHDDR磁粉に用いられる組成と同等である $Nd_{12.8}Fe_{64.1}Co_{16}B_{6.5}Ga_{0.5}Zr_{0.1}$ で高い H_c が得られない原因として酸素(O)、窒素(N)、炭素(C)など不純物元素の濃度が増加したことによるNdリッチ相の減少が考えられる。特に酸素量はTable 2に示すように、HDDR磁粉と同様の粉末径(<100 μm)の試料では酸素量が0.4原子% (at.%)であるのに対し、約5 μm まで微粉砕したことにより酸素量は1.52 at.%と高い値になっている。一般的にNd-Fe-B系磁石中のO, N, CはそれぞれNdと結合して、主に Nd_2O_3 , NdN , Nd_2C_3 を生成し、保磁力発現に寄与するNdリッチ相の割合を低下させることが考えられる。同様の考え方で微粉砕後の合金粉末の成分分析値からO, N, Cを含めた原子濃度を計算し、下記の式を用いて求めた値を“残留Nd量(Remained Nd)”($Nd_2Fe_{14}B$ 相を形成するNd、ならびに不純物であるO, N, Cと結合するNdを除いたNdリッチ相として存在するNd量)とした。なお、下記の式は簡易的な計算とするためBリッチ相($Nd_{11}Fe_4B_4$ 相)に使われるNd量は考慮していない。

$$\left[\text{Remained Nd (at. \%)} \right] = \left[\text{Nd (at. \%)} \right] - \frac{2 \left(\left[\text{Fe (at. \%)} \right] + \left[\text{Co (at. \%)} \right] \right)}{14} - \frac{2 \left[\text{O (at. \%)} \right]}{3} - \left[\text{N (at. \%)} \right] - \frac{2 \left[\text{C (at. \%)} \right]}{3}$$

Table 2 Analyzed contents and calculated “Remained Nd”.

Composition	Particle size (μm)	Nd (at. %)	Fe+Co (at. %)	O (at. %)	C (at. %)	N (at. %)	Remained Nd (at. %)
$Nd_{12.8}Fe_{64.1}Co_{16}B_{6.5}Ga_{0.5}Zr_{0.1}$	< 100 μm	12.7	79.0	0.40	0.43	0.06	0.84
	$\approx 5 \mu m$	12.4	78.5	1.52	0.34	0.05	- 0.09
$Nd_{13.7}Fe_{63.2}Co_{16}B_{6.5}Ga_{0.5}Zr_{0.1}$	$\approx 5 \mu m$	13.1	77.8	1.41	0.39	0.06	0.70

一般的なHDDR磁粉の酸素量(0.4 at.%)の場合では、 $Nd_{12.8}Fe_{64.1}Co_{16}B_{6.5}Ga_{0.5}Zr_{0.1}$ は残留Nd量が0.84 at.%になるが、微粉砕して酸素量が増加すると残留Nd量が-0.09 at.%と負の値となってしまう。これに対し $Nd_{13.7}Fe_{63.2}Co_{16}B_{6.5}Ga_{0.5}Zr_{0.1}$ ではあらかじめNd量を高くしていたことにより0.71 at.%と正の値を維持していた(Table 2)。

以上の結果から、残留Nd量が正の値であった $Nd_{13.7}Fe_{63.2}Co_{16}B_{6.5}Ga_{0.5}Zr_{0.1}$ のみ粒界相が形成され高い H_c が得られたと考えられる。

3.5 ホットプレスによるバルク磁石の緻密化

先述したように、Nd-Fe-B合金を微粉砕粉し磁界中成形した成形体をHDDR処理することで、多孔質構造を有する微細結晶バルク磁石が得られることが分かった。次に高磁束密度を得るため、この多孔質構造のバルク磁石に対し緻密化を試みた。緻密化手段としては、従来HDDR磁粉のバルク化手段として用いられているホットプレス^{1,10,11)}を用いた。なお本検討ではさらにNd量を増やした $Nd_{14.2}Fe_{70.8}Co_8B_{6.5}Ga_{0.5}$ 組成の合金を用い、得られた多孔質構造のバルク磁石についてホットプレスによる緻密化を行った。ホットプレスによって試料密度は $5.61 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ から $7.65 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ となり、真密度と考えられる密度まで緻密化した。

次にホットプレス前後での組織変化を電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で観察した(Fig.6)。破断面の二次電子(SE)像から、ホットプレスを適用することによって、サブミクロンサイズの結晶粒径をほぼ維持したまま空孔がなくなり、緻密化が十分進行していることが分かる。また、ホットプレス後の試料において若干、配向方向に垂直方向に伸びた扁平な結晶粒が見られた。武下¹⁾は、HDDR磁粉から異方性のフ

Fig.6 FE-SEM images of the porous bulk magnet and full-density magnet after hot pressing.

ルデンス磁石を得るために HDDR 磁粉をホットプレスした等方性の磁石を熱間加工する方法を提案し、McGuinness ら¹²⁾は実際に熱間加工した異方性磁石を得ている。また Gutfleisch¹³⁾らは HDDR 磁粉のホットプレス体を熱間後方押し出しによってラジアル配向させたリング磁石を得て、その磁石において配向方向に垂直に伸びた扁平な結晶粒を確認しているが、おそらく本検討において確認された扁平な結晶粒はこれらと同様のものと考えられる。本検討におけるホットプレスはプレス方向のみの一軸的な変形であるが、ホットプレス時のプレス方向を磁界中成形時の配向方向としたことにより、緻密化途中で $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の c 軸に垂直な方向への選択的な結晶成長が起こり、扁平な結晶粒となったと考えられる。

ホットプレス前後の減磁曲線の変化を Fig. 7 に示す。密度が向上したことで B_r が向上していることが分かる。またホットプレス後も高い H_{cj} を維持していることが分かる。さらに H_k/H_{cj} が 0.83 とホットプレス前の 0.7 に比べ向上し、HDDR 法によって作製された磁石としては、非常に優れた角形性を示した。この理由として二つの要因が考えられる。一つは、多孔質構造によって発生していた磁石内部の局所的な反磁界が、緻密化によって解消されたことが考えられる。もう一つは、上述したようにホットプレス中の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の c 面方向への選択成長により配向性が若干向上したことが考えられる。実際に、配向性の指標としている $B_r/J_{\max}$ ($J_{\max}$ は BH トレーサー測定時に 1600 kA/m の磁界を印加した際の、試料の磁化の最大測定値) の値がホットプレス前の試料で 0.96 であったのに対し、ホットプレス後には 0.98 に向上している。

4 ま と め

Nd-Fe-B 系合金を微粉砕粉し、磁界中成形した成形体を HDDR 処理することで、以下の知見を得た。

- (1) 微粉砕粉の磁界中成形体を HDDR 処理することで、数 μm の空孔を含む多孔質構造で、且つ研削加工可能なバルク体となった。
- (2) HDDR 処理後の試料は、磁界中成形体の磁界配向方向を維持し異方性磁石であった。
- (3) 残留 Nd 量の値がプラスの組成のバルク磁石は、結晶粒径 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の微細結晶粒組織を持ち高い H_{cj} を有していた。一方、残留 Nd 量の値がマイナスの組成のバルク磁石は微細結晶組織が見られず低い H_{cj} に留まった。
- (4) 多孔質構造のバルク磁石をホットプレスすることで、結晶粒径、 H_{cj} を保ちつつ真密度まで緻密化することができた。
- (5) 多孔質構造のバルク磁石や、それをホットプレスした高密度バルク磁石は HDDR 法によって作製された磁石としては、減磁曲線の角形性に優れていた。

文 献

- 1) T. Takeshita and R. Nakayama: "Magnetic Properties and Microstructures of the Nd-Fe-B Magnet Powders Produced by HDDR Process-(IV)", Proc. 12th International Workshop on

Fig. 7 Demagnetization curves of the porous bulk magnet and full-density magnet after hot pressing.

Rare-Earth Magnets and Their Applications at Canberra, (1992) 670-681.

- 2) R. Nakayama and T. Takeshita: "Nd-Fe-B Anisotropic Magnet Powders Produced by the HDDR Process", J. Alloy. Compd., 193(1993)259-261.
- 3) H. Nakamura, K. Kato, D. Book, S. Sugimoto, M. Okada, and M. Homma: "A Thermodynamic Study of the HDDR Conditions Necessary for Anisotropic Nd-Fe-B Powders", Proc. 15th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications at Dresden, (1998)507-516.
- 4) T. Maki and S. Hirose: "Analysis of Magnetization Behavior of Nd-Fe-B HDDR Magnet by Measuring Recoil Curves", The Papers of Technical Meeting on Magnetism, IEE Japan, (2006)29-33.
- 5) O. Gutfleisch, M. Matzinger, J. Fidler, and I.R. Harris: "Characterisation of Solid-HDDR Processed $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ Alloys by Means of Electron Microscopy", J. Magn. Magn. Mat., 147 (1995)320-330.
- 6) W.F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, T. Nishiuchi, and S. Hirose: "Coercivity Mechanism of Hydrogenation Disproportionation Desorption Recombination Processed Nd-Fe-B Based Magnets", Appl. Phys. Lett., 93(2008)052505.
- 7) K. Morimoto: "Improvements in Magnetic Properties of Commercial HDDR-Processed Nd-Fe-B Magnet Materials", J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 52(2005)171-181.
- 8) M. Uehara, P. Choi, T. Tomida, H. Tomizawa, S. Hirose, and Y. Maehara: "Structural Studies of Some Hydrogen-Treated Materials Related to the HDDR-Process of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Based Alloys", IEEE Trans. Mag., 31(1995)3632-3634.
- 9) O. Gutfleisch, N. Martinez, M. Verdier, and I. R. Harris: "Phase Transformations during the Disproportionation Stage in the

- Solid HDDR Process in a $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ Alloy", *J. Alloy. Compd.*, **215**(1994)227-233.
- 10) K. Mori, R. Nakayama, and K. Morimoto: "Magnetic Properties of Machined Nd-Fe-B HDDR Thin Hot Pressed Magnets", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **52**(2005)700-705.
- 11) K. Morimoto, K. Mori, M. Watanabe, E. Niizuma, and R. Nakayama: "Production of Fully Dense Nd-Fe-B Magnets by Hot Preessing Technique Using Semi-Processed HDDR Powders", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **47**(2000) 1085-1090.
- 12) P.J. McGuinness, C. Short, A.F. Wilson, and I.R. Harris: "The Production and Characterization of Bonded, Hot-Pressed and Die-Upset HDDR Magnets", *J. Alloy. Compd.*, **184**(1992)243-255.
- 13) O. Gutfleisch, A. Kirchner, W. Grünberger, D. Hinz, R. Schäfer, L. Schultz, I.R. Harris, and K.H. Müller: "Backward Extruded NdFeB HDDR Ring Magnets", *J. Magn. Magn. Mat.*, **183** (1998)359-364.