研究論文

NdFeB 焼結磁石の高い配向度を活用した HDDR 粉末の作製

高田 幸生*, 金子 裕治

(株)豊田中央研究所, 〒480-1192 長久手市横道 41-1.

Fabrication of HDDR Powders from NdFeB Sintered Magnets with High Orientation as Starting Materials

Yukio TAKADA* and Yuji KANEKO

TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC., 41-1, Yokomichi, Nagakute 480-1192, Japan.

Received November 18, 2020; Revised December 14, 2020; Accepted December 14, 2020

ABSTRACT

The magnetic properties and microstructures of the HDDR powders fabricated from the NdFeB sintered magnets were investigated in order to improve their orientation. In case of fabricating from the strip cast alloys, the hydrogen-pulverized powders showed the dependence of the orientation on their powder sizes. On the other hand, the pulverized powders from the sintered magnets showed high orientation regardless of their powder sizes. This is due to inheritance of the high crystal orientations of the sintered magnets as starting materials. And the formation of the fine $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ crystals just at the surface area of the pulverized powders could be processed by the additional annealing under Ar atmosphere in advance of the HDDR treatment. As a result, the residual magnetization of the “capsule-structured” HDDR powders was improved from 100 to 125 emu/g due to remaining the unreacted $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phases with high orientation at the inner core of the HDDR powders. This technique would provide the anisotropic NdFeB bonded magnets with high $(BH)_{\text{max}}$, and the new environment-friendly recycling process of the NdFeB magnets with low cost.

KEY WORDS

NdFeB sintered magnet, HDDR treatment, high orientation, capsuled structure

1 緒 言

NdFeB 磁石は、家電・産業モータをはじめ、ハイブリッド自動車 (HEV)、電気自動車 (EV) の駆動用モータや電動パワーステアリング (EPS) 用モータなど幅広い製品で使用され、これらの小型化・高性能化に貢献している¹⁻³⁾。特に HEV、EV においては、生産・販売台数が飛躍的に増加することが見込まれているため、NdFeB 磁石の使用量はさらに増加すると予想される⁴⁾。

実用化されている NdFeB 磁石の 1 つとして異方性ボンド磁石が挙げられる。この磁石は、樹脂と NdFeB 磁石粉末を混合し、磁場中で成形固化することで作製される。高い残留磁化を有する異方性ボンド磁石を得るには、NdFeB 磁石粉末中の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 微結晶の方位を揃えることが有効であり、その手法の 1 つとして HDDR (Hydrogenation-Disproportionation-

Desorption-Recombination) 法が用いられている⁵⁻⁸⁾。

HDDR 粉末は、熱処理を施して粒成長させたストリップキャスト (SC) 合金やインゴットを出発原料として作製される。しかし、SC 合金から作製した HDDR 粉末は減磁曲線の角形性が悪い。この要因の 1 つとして、HDDR 反応により生成する $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 微結晶の方位が完全に配列しないことが報告されており、HDDR 処理条件の調整による配向度の改善が検討されている⁹⁻¹²⁾。また、原料合金である SC 合金は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が 10–50 μm 幅のラメラ組織を有しており、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相間の結晶方位は揃っていない^{13,14)}。しかも、熱処理によって粒成長を進行させても、そのラメラ幅は 50–100 μm にとどまる。そのため、ボンド磁石に適用される 100–200 μm 径の NdFeB 磁石粉末には、HDDR 処理前において結晶方位が不揃いの多結晶が形成されていることが推測される。

そこで、これらの課題を解決するため、以下の 2 点に取り組んだ。

* Corresponding author, E-mail: e1358@mosk.tytlabs.co.jp

- ① HDDR 処理前における NdFeB 磁石粉末中の結晶粒の配向度を上げる
- ② HDDR 反応にて再結晶化される $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の体積分率を減らし、配向度の低下を抑える

本研究では、高配向度を有する HDDR 粉末の作製に向け、高い配向度を有する NdFeB 焼結磁石を出発原料として適用し、HDDR 条件の調整により不均化反応の進行を粉末表層部に制限することを検討した。その結果、焼結磁石の水素吸蔵処理により作製した NdFeB 磁石粉末は、SC 合金から作製した場合とは異なり、高い配向度を示すことがわかった。また、NdFeB 磁石粉末の表層部のみで HDDR 反応を進行させることにより、反応前の高い配向度を保持し、高い残留磁化を有する HDDR 粉末を作製できることを明らかにした。本プロセスは、NdFeB 焼結磁石の新しいリサイクル技術としても有用であると考えられる。

2 実験方法

2.1 焼結磁石の作製

焼結磁石の作製には SC 合金 (31.8Nd-0.98B-0.10Cu-0.90Co-0.15Al-0.05Ga-Bal.Fe (mass%)) を用い、室温での水素吸蔵処理およびジェットミルにより平均粒径：約 $6\text{ }\mu\text{m}$ に微粉碎した。この粉末を不活性雰囲気中で磁場中成形（印加磁場：1.8 T、面圧：15 MPa）し、次いで真空中で焼結した。焼結時の加熱温度は 1030°C 、保持時間は 4 時間とした。得られた焼結磁石に含まれる $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒の平均粒径は $d_{50} = 13\text{ }\mu\text{m}$ であり、磁気特性は残留磁化 1.40 T、保磁力 12 kOe であった。

また、一部の磁石には真空中、加熱温度 1100°C 、保持時間 10 時間の熱処理を施し、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒を平均粒径 $d_{50} = 330\text{ }\mu\text{m}$ に粒成長させた。

2.2 HDDR 粉末の作製

作製した焼結磁石を粗粉碎するため、水素雰囲気中、加熱温度 500°C 、保持時間 1 時間の水素吸蔵処理を施した¹⁴⁾。処理中の水素雰囲気は、 H_2 と Ar をそれぞれ 400、100 ml/min の割合で混合したガス気流中とした。以降、水素吸蔵処理によって作製した粉末を「NdFeB 磁石粉末」と記す。

得られた NdFeB 磁石粉末を <45、45–75、75–106、106–150、150–212 μm の粒度にふるい分級した。150–212 μm の NdFeB 磁石粉末については約 0.5 g 秤量してつばに投入し、Fig. 1

に示す 2 種類のヒートパターンで HDDR 処理を施した。一部の粉末には DR 処理 (Desorption-Recombination; 脱水素-再結合処理) を行わず、HD 処理 (Hydrogenation-Disproportionation; 水素化-相分解処理) のみを施した後に冷却した。以降、HDDR 処理、および HD 処理のみを施した NdFeB 磁石粉末をそれぞれ「HDDR 粉末」「HD 粉末」と記す。

2.3 評価

作製した NdFeB 磁石粉末および HDDR 粉末の磁気特性は、振動試料磁力計 (VSM, 東英工業製) を用いて測定した。約 50 mg の粉末を溶融パラフィン中で 20 kOe の磁場を印加しながら固化した配向試料を用い、100 kOe のパルス磁場で着磁した後に測定した。磁化測定時の最大印加磁場は 18 kOe とし、高磁場側で見られた鏡像効果は校正用試料 (Ni) を同条件で測定した磁化曲線を用いて補正した。なお、得られた磁化曲線は反磁界補正を行っていない。

また、粉末断面の組織は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察し、反射電子像のコントラストおよびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) により生成相を同定した。

3 結果

3.1 水素吸蔵処理後の NdFeB 磁石粉末の組織および配向度

500°C での水素吸蔵処理を施して得られた NdFeB 磁石粉末（粒度：(a) <45, (b) 75–106, (c) 150–212 μm ）について、外観の反射電子像を Fig. 2 に示す。粉末の表面に明るいコントラストを示す領域が確認され、EDX による組成分析により焼結磁石の粒界を構成していた Nd リッチ相もしくは Nd 酸化物相と同定された。また、 1100°C で熱処理した焼結磁石から作製した NdFeB 磁石粉末の粒径は、熱処理後の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒 ($d_{50} = 330\text{ }\mu\text{m}$) より小さくなった。すなわち、熱処理を施した焼結磁石においては、水素吸蔵に伴って粒界破断と粒内破断の双方が進行し、単結晶の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を有する NdFeB 磁石粉末が得られている可能性が示唆された。一方で、熱処理を施さない焼結磁石から作製した NdFeB 磁石粉末については、いずれの粒度においても多数の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒 ($d_{50} = 13\text{ }\mu\text{m}$) が塊状になった集合組織を有していた。

このように、焼結磁石を熱処理してから水素吸蔵処理した場合と、直接水素吸蔵処理した場合とでは、得られる NdFeB 磁石粉末の形状および組織が全く異なることがわかった。以降、熱処理した焼結磁石から作製した NdFeB 磁石粉末を

Fig. 1 Heat profiles of HD and HDDR treatments. The hydrogen pulverized powders are processed by the additional annealing under Ar atmosphere subsequently to the HD and HDDR treatments in the profile (b).

Heat-treated at 1100 °C w/o heat treatment

Fig. 2 BSE images of the hydrogen pulverized powders with the size distributions of (a) <45, (b) 75–106, and (c) 150–212 μm from the NdFeB sintered magnets and those after heat treatment at 1100°C. (d) shows the enlarged image of the dotted squares in (c).

「粉末 A (単結晶の粉末)」, 熱処理を施さない焼結磁石から作製した NdFeB 磁石粉末を「粉末 B (集合組織の粉末)」と記載する。

これらの NdFeB 磁石粉末について, 減磁曲線の第 1 象限を粒度毎に Fig. 3 に示す。比較のために, 1100°C での熱処理を施した同組成の SC 合金から作製した NdFeB 磁石粉末の減磁曲線も併せて示した。SC 合金から作製した場合は粒度に

よる磁化の変化が大きく, 特に粒径の大きな 106 μm 以上の粉末においては磁化が減少した。一方で, 焼結磁石から粉末を作製した場合は, 熱処理の有無によらず, 粒径による磁化の変化は小さかった。なお, <45 μm の NdFeB 磁石粉末において磁化が低いのは, 粉末表面や Nd-rich 相の酸化に起因すると推測している。

磁化曲線から配向度を評価するには, 残留磁化 (B_r) と飽和磁化 ($4\pi I_s$) の比 $B_r/4\pi I_s$ (角形比) を用いるのが一般的である。しかし, 得られた NdFeB 磁石粉末の保磁力はいずれもほぼゼロである。そのため, 残留磁化もほぼゼロとなり $B_r/4\pi I_s$ では配向度を評価できない。そこで, 磁化曲線の飽和漸近線の傾きを S 値として以下の式で算出し, 粉末の配向度を比較・評価した。

$$S = \sigma_a / \sigma_{18k}$$

σ_a : 10–18 kOe の磁場印加時に得られた磁化曲線を直線近似し, 縦軸 (印加磁場ゼロ) との交点を外挿 (Fig. 4 に外挿方法を示す)

σ_{18k} : 18 kOe の磁場印加時の磁化を外挿

得られた S 値の粒度毎の変化を Fig. 5 に示す。SC 合金を水素吸蔵処理した場合には, S 値の粒径依存性が大きい。これに対して焼結磁石を出発原料として作製した粉末 A および B は S 値の粒径依存性が小さかった。熱処理した焼結磁石から作製した粉末 A が最も S 値が高く, 粉末 B では焼結磁石の配向度 (0.97) と同等であった。

3.2 Ar 中での熱処理の有無による HD 粉末の組織の変化

Fig. 1 (a) に示したヒートパターン (Ar 中での熱処理工程なし) で HD 処理を施した解砕粉について, 断面の反射電子像を Fig. 6 に示す。粉末の内部に見られる直径 10 μm 程度の白いコントラストの領域は, HD 処理前に含まれていた Nd リッチ相である。また, 粉末の中央部を 20000 倍で観察した反射電子像を見ると, いずれの像にも明るいコントラスト ①と暗いコントラスト ②の 2 相が確認された。EDX による組成分析と HD 処理における不均化反応 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NdH}_2 + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$) で想定される生成相から, これらの相はそれぞれ ① Fe 相もしくは Fe_2B 相 (以降, Fe/ Fe_2B 相と表記), ② NdH_2 相と同定された。また, Fig. 7 で示すように, いずれの解砕粉も 2 種類の微細組織 ((i): ラメラ組織, (ii) 球状

Fig. 3 Demagnetization curves of the (a) powder A (single crystal powders) and (b) powder B (polycrystalline powders). (c) shows the curves of the hydrogen pulverized powders from the SC alloys after heat treatment at 1100°C.

Fig. 4 Definition of σ_a and σ_{18k} for the demagnetization curve. Fig. 5 Changes of $S (= \sigma_a / \sigma_{18k})$ for the hydrogen pulverized powders by the size distribution.

Fig. 6 BSE images of cross section of the HD processed powders of the (a) powder A (single crystal powders) and (b) powder B (polycrystalline powders). (c) and (d) shows the enlarged images of the dotted squares in (a) and (b), respectively.

組織) が混在していた。

これに対し, Fig. 1 (b) (Ar 中での熱処理工程あり) で HD 処理した粉末について, 断面の反射電子像を Fig. 8 (粉末 A: 単結晶の粉末) および Fig. 9 (粉末 B: 集合組織の粉末) に示す。Ar 中での熱処理を加えたのは, 水素吸蔵処理により NdFeB 磁石粉末に含まれた水素をあらかじめ放出させるためである。粉末 A においては, その表層部と内部に明瞭

Fig. 7 The enlarged BSE images of the dotted circles in Fig. 5 (c) and (d).

Fig. 8 BSE images of cross section of the single crystal powder after the modified HD treatment as shown in Fig. 1 (b). (i) and (ii) shows the enlarged images of the surface and inner areas in the powder, respectively. (iii) shows the schematic illustration of the microstructure after the modified HD treatment.

な組織の違いが確認された。表層部には A Fe/Fe₂B と B NdH₂ の生成が見られ, 一方で内部ではこれらの相は生成されず, HD 処理前と同様の C Nd₂Fe₁₄B 相および D Nd-rich 相が確認された。また, Fig. 9 の粉末 B においては, Fe/Fe₂B と NdH₂ の生成は表層部と内部の双方に見られ, 内部においては Nd₂Fe₁₄B 相の周囲に Fe/Fe₂B と NdH₂ が分布していた。これを

Fig. 9 BSE images of cross section of the polycrystalline powder after the modified HD treatment as shown in Fig. 1 (b). (i) and (ii) shows the enlarged images of the surface and inner areas in the powder, respectively. (iii) shows the schematic illustration of the microstructure after the modified HD treatment.

HD 処理前の組織 (Fig. 2 (d)) と比較すると、個々の Nd₂Fe₁₄B 粒子の外周部のみで不均化反応が進行したと推測される。

このように、HD 処理前にあらかじめ Ar 気流中での熱処理を施すことで、HD 工程における不均化反応の進行を Nd₂Fe₁₄B 相の外周部のみにとどめることが可能であることがわかった。

3.3 HDDR 処理後の粉末の組織および磁気特性

Fig. 1 (b) で示したヒートパターン (Ar 気流中での熱処理あり) で得られた HDDR 粉末断面の反射電子像を Fig. 10 に示す。いずれも Fe/Fe₂B と NdH₂ は残存せず、Nd₂Fe₁₄B 相と Nd リッチ相 (酸化物相を含む) のみが確認された。粉末 A (単結晶の粉末) から作製した HDDR 粉末については、サブミクロンオーダーの微細な Nd₂Fe₁₄B 結晶粒が粉末表面に生成しているのに対し、粉末の内部には微細な結晶粒の生成は

Fig. 10 BSE images of cross section of the (a) powder A (single crystal powders) and (b) powder B (polycrystalline powders) after the modified HDDR treatment as shown in Fig. 1 (b). (c) and (d) shows the enlarged image of the dotted squares in (a) and (b), respectively.

見られなかった。また、粉末 B (集合組織の粉末) については、粉末の表面と内部に Nd₂Fe₁₄B 微結晶と Nd リッチ相が確認され、5~10 μm 径の Nd₂Fe₁₄B 粒子の周囲を包むように分布していた。これを Fig. 7 および 8 で示した HD 処理後の反射電子像と比較すると、(A) Fe/Fe₂B 相と (B) NdH₂ 相が生成した粉末表層部および Nd リッチ相の近傍で Nd₂Fe₁₄B 微結晶が生成したことがわかる。このことから、Ar 気流中の熱処理を施した後に HDDR 処理を施すことで、Nd₂Fe₁₄B 粒子を包むように Nd₂Fe₁₄B 微結晶が分布する複合組織が形成されることがわかった。

Fig. 1 (a) (Ar 気流中での熱処理なし) および Fig. 1 (b) のヒートパターン (Ar 気流中での熱処理あり) で作製した HDDR 粉末の減磁曲線を Fig. 11 に示す。比較のため、HDDR 処理前の NdFeB 磁石粉末についても減磁曲線を併記した。また、これらの減磁曲線から 18 kOe の磁場を印加した際の磁化 (σ_{18k})、残留磁化 (σ_r)、 S 値 ($=\sigma_r/\sigma_{18k}$)、および保磁力を読み取って Table 1 にまとめた。いずれの粉末も、Ar 気流中での熱処理を加えた HDDR 処理を適用することにより、 S 値および磁化の低下幅が小さく、かつ減磁曲線の角形性を損なわないまま保磁力が発現していることがわかる。このことは、未反応の Nd₂Fe₁₄B 相 (高配向領域) が粉末内部に残存しても、サブミクロンオーダーの Nd₂Fe₁₄B 微結晶 (高保磁力層) が粉末の表面部に形成するだけで高い保磁力が得られることを示している。また、焼結磁石から作製した粉末 A と B で、Ar 気流中での熱処理を加えた HDDR 処理後の磁化に大きな差は見られない。このことは、出発原料に含まれる Nd₂Fe₁₄B 粒子を成長させる熱処理が不要であることを示唆している。

以上から、磁気特性の高い HDDR 粉末を得るには、(1) NdFeB 焼結磁石を原料として高い配向度を有する NdFeB 磁石粉末を作製すること、次いで (2) HDDR 処理における不均化反応の進行を解砕粉の表面部のみにとどめ、HDDR 処理後に生成するサブミクロンオーダーの Nd₂Fe₁₄B 微結晶が高配向の Nd₂Fe₁₄B 未反応相を包む複合組織を作ることが有効であると考えられる。

Table 1 Magnetic properties of the HDDR processed powders.

	Ar annealing	σ_{18k} (emu/g)	σ_r (emu/g)	S ($=\sigma_r/\sigma_{18k}$)	Coercivity (kOe)
Powder A (Single crystal)	-	126	109	0.96	8.1
	○	140	125	0.97	7.9
Powder B (Polycrystalline)	-	100	67	0.84	8.1
	○	136	126	0.96	11.8

Fig. 11 Demagnetization curves of the (a) powder A (single crystal powders) and (b) powder B (polycrystalline powders) after the HDDR treatments.

4 ま と め

高い配向度の HDDR 粉末を得るため、高い配向度を有する NdFeB 焼結磁石の出発原料への適用、および HDDR 条件の調整による反応領域の低減を検討した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) SC 合金の水素吸蔵処理により作製した NdFeB 磁石粉末は、その粒度の増加とともに配向度が低下する。一方、高い配向度を有する焼結磁石を水素吸蔵処理して作製した NdFeB 磁石粉末は、粒度によらず高い配向度を有する。
- (2) HDDR 処理前に Ar 中熱処理を導入して NdFeB 磁石粉末

に含まれる水素を予め放出させることにより、HDDR 処理における不均化反応が NdFeB 磁石粉末の表面部のみで進行し、サブミクロンオーダーの Nd₂Fe₁₄B 微結晶が高配向の Nd₂Fe₁₄B 未反応相を包む複合組織が形成する。その結果、磁化曲線の角形性が改善し、保磁力を損なうことなく高い残留磁化が得られる。

- (3) 焼結磁石への熱処理の有無による HDDR 粉末の磁化の違いは小さく、焼結磁石を出発原料とする場合は Nd₂Fe₁₄B 粒子を成長させる熱処理が不要であることが示唆される。

文 献

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura: J. Appl. Phys., **55** (1984) 2083-2087.
- 2) M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura, K. Hiraga: IEEE Trans. Magn., **MAG-20** (1984) 1584-1589.
- 3) M. Sagawa, S. Hirosawa, K. Tokuhara, H. Yamamoto, S. Fujimura, Y. Tsubokawa, R. Shimizu: J. Appl. Phys., **61** (1987) 3559-3561.
- 4) "HEV and EV market analysis survey", Fuji Keizai (2018) 3-6.
- 5) O. Gutfleisch, M. Matzinger, J. Fidler, I. R. Harris: J. Magn. Magn. Mater., **147** (1995) 320-330.
- 6) T. Tomida, R. Choi, Y. Maehara, M. Uehara, H. Tomizawa, S. Hirosawa: J. Alloy. Compd., **242** (1996) 129-135.
- 7) H. Nakamura, R. Suefui, D. Book, T. Kagotani, S. Sugimoto, M. Okada, M. Honma: Mater. Trans. JIM, **37** (1996) 482-488.
- 8) T. Horikawa, M. Matsuura, S. Sugimoto, M. Yamazaki, C. Mishima: AIP Adv., **6** (2016) 056017-1-6.
- 9) C. Mishima, K. Noguchi, M. Yamazaki, H. Matsuoka, H. Mitarai, Y. Honkura: J. Japan Inst. Met. Mater., **76** (2012) 89-95.
- 10) K. Güth, T. G. Woodcock, L. Schultz, O. Gutfleisch: Acta Mater., **59** (2011) 2029-2034.
- 11) S. Sugimoto, N. Koike, D. Book, T. Kagotani, M. Okada, K. Inomata, M. Homma: J. Alloy. Compd., **330-332** (2002) 892-896.
- 12) T. Horikawa, M. Yamazaki, C. Mishima, M. Matsuura, S. Sugimoto: The papers of technical meeting on magnetism, IEE Japan (2018) 37-42.
- 13) K. Morimoto, K. Kato, K. Igarashi, R. Nakayama: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **49** (2002) 1094-1097.
- 14) A. Saguchi, W. Takahashi, Y. Kaneko, N. Ishigaki: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **44** (1996) 90-95.