研 究

MG 法により作製された Nd-Fe-B 系粉末の磁気特性に及ぼす酸素量の影響

真島 一彦^{☆1}, 梅本 卓史^{☆2}, 勝山 茂^{☆1}
金子 裕治^{☆3}, 永井 宏^{☆1}

^{☆1} 大阪大学工学部材料物性工学科, 〒565 吹田市山田丘2-1.

^{☆2} 大阪大学大学院, 〒565 吹田市山田丘2-1.

^{☆3} 住友特殊金属(株), 〒618 大阪府三島郡島本町江川.

Effect of Oxygen Content on the Magnetic Properties of Nd-Fe-B Powders Prepared by MG

Kazuhiko Majima^{☆1}, Takashi Umemoto^{☆2}, Shigeru Katsuyama^{☆1}
Yuji Kaneko^{☆3} and Hiroshi Nagai^{☆1}

^{☆1} Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565.

^{☆2} Graduate School, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565.

^{☆3} Sumitomo Special Metals Co., Ltd., Shimamoto-cho Mishima-gun, Osaka 618.

Received June 24, 1994

The preparation of Nd₂Fe₁₄B permanent magnetic powder with a fine microstructure has been tried by mechanical grinding (MG) and subsequent heat treatment. The decomposition of Nd₂Fe₁₄B phase into α -Fe and an amorphous phase was observed after MG. The powder annealed in vacuum after MG was composed of much finer grains than single magnetic domain size of about 300nm, and its coercivity was as high as 0.76MA/m. On the other hand, the coercivity of the powder annealed in Ar after MG was as low as 0.2MA/m, though it was also composed of much finer grains than single magnetic domain size. And the remarkable increment of oxygen content in the specimen was observed by the heat treatment in Ar. Such a remarkable increment of oxygen content resulted in the existence of large amounts of α -Fe and neodymium oxide. These phases caused the low coercivity. It was also found that MG time influenced the hard magnetic properties. In this work, the best MG time was confirmed to be 72ks.

1 緒 言

Nd₂Fe₁₄Bを主相とする焼結磁石は、現在最強の永久磁石として広く使用されている。一方電子機器の軽薄短小化に伴い、磁気特性の点では焼結磁石に比較して劣るものの、寸法の高精度化、形状任意性、低コストなどの点から、ボンド磁石が近年著しい伸びを見せており、このNd-Fe-B系磁石においても、ボンド磁石として応用しようとする研究が盛んに行われている¹⁻⁴⁾。ボンド磁石として高い磁気特性を得るためには、Nd₂Fe₁₄B粒子の結晶粒の大きさを単

磁区粒径以下にする必要がある。また、Ndは非常に酸化されやすいため、Ndの酸化による影響も考慮に入れなくてはならない。そこで本研究では、あらかじめNd₁₃Fe₈₁B₆組成とした合金粉末を使用して、これにMG処理及び熱処理を施し、その過程における結晶粒径の変化と磁気特性との関連についての検討を行った。さらにMG時間及び熱処理雰囲気を変えることにより、試料中の酸素量及び微細構造がどのように変化するか、またそれらと磁気特性との関連はどのようになるかについても検討した。

2 試料および実験方法

高周波溶解により得られた $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{81}\text{B}_6$ 組成のインゴットを均質化焼鈍し、粉碎して得られた合金粉末を原料粉末として使用した。この合金粉末25gを、ステンレス製のポットに直径12mmのステンレス製のボール5個とともに入れ、 6.65×10^{-3} Paまで真空脱気した後、Ar（純度99.9999%）の封入を行った。この脱気-封入の操作を3回繰り返して行った。この後、振動ミル（SPEX-8000）を使用して、18ksから288ksのMG処理を行った。引き続きこの試料に、Arガス（純度99.9999%）フロー中、及び真空中（ $\leq 6.65 \times 10^{-4}$ Pa）で973K-1.8ksの熱処理による結晶化を行った。なおArガスフロー中の熱処理については、熱処理を行う前に反応管内を 6.65×10^{-3} Paまで真空脱気しArを流すという処理を3回行った。上記の処理を施した試料について、X線回折、酸素分析、TEMによる微細構造の観察、及びVSMによる磁気特性の測定を行った。

3 実験結果及び考察

3.1 MG処理による微細構造の変化

$\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{81}\text{B}_6$ 合金粉末をAr中で18ks-288ksのMG処理を施したもののX線回折の結果をFig. 1に示す。MG処理前の試料に認められるピークは、ほとんどが $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に対応するものである。18ksのMG処理をした試料では、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に対応するピークは弱くなり、ブロードとなっているのがわかる。すなわちこの段階では、MGにおける機械的なエネルギーの導入により、結晶粒が微細化され、一部は、アモルファス状態になっていると思われる。36ks以上MG処理したものについては、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に対応するピークはほぼ消えており、代わりにMG時間が増えるにつれて、 α -Feのピークが成長しているのがわかる。これは、MG時間の増加にともなって α -Fe相とアモルファス相に分離する傾向が高まっていくことを示している。MG処理によるこのような一連の変化は、未だ明らかになっていないことが多いが、エネルギー的に次のように考えられる。MGを施すことにより、Nd-Fe-B合金粉末には、転位や空孔などの格子欠陥が機械的に導入される。このような機械的エネルギーにより合金の自由エネルギーは引き上げられ、原子の配置はしだいに無秩序な状態へと移行する。そして導入されるエネルギーがある臨界値を越えると、 α -Fe相とアモルファス相の2相に分離

した方がエネルギー的に安定な状態となる^{5, 6)}。このためMG時間の増加にともない、 α -Feのピークが成長していくものと考えられる。

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{81}\text{B}_6$ powders mechanically ground in Ar.

3.2 磁気特性に及ぼす熱処理雰囲気の影響

144ksのMG処理を施した後、Arガスフロー中及び真空中（ $\leq 6.65 \times 10^{-4}$ Pa）で973K-1.8ksの条件の下に結晶化を施した試料のX線回折の結果をFig. 2に示す。Ar雰囲気中で熱処理した場合には、軟磁性相である α -Feの鋭いピークが現れている。これは全てのMG時間について見られ、MG時間に関係なく、熱処理後は α -Feが存在していることが明らかになった。これに対して、真空中で熱処理を施した試料については、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相のピークが明瞭に現れており、結晶化されていることがわかる。

MG処理及び各雰囲気中で熱処理を施した試料の酸素量をFig. 3に示す。MG処理前の試料の酸素量は、3964ppmである。MG処理を施した試料では、18ksのMG処理によって急速に酸素量が増加し、後はMG時間の増加にともない緩やかに増加しているのがわかる。このような酸素量の増加は、結晶粒の微細化に対応していると思われる。これらの試料を、Ar雰囲気中で熱処理すると、酸素量がかかなり大きく増

Fig.2 X-ray diffraction patterns of $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{81}\text{B}_6$ powders after mechanical grinding (MG) for 144ks, and heat treatment for 1.8ks at 973K in (a) vacuum and (b) Ar.

加することがわかる。一方、真空中の熱処理では、熱処理による酸素量の増加は、MG時間によらず、Ar雰囲気の場合に比べて少なく抑えられている。またMG時間が増加しても酸素量はあまり変化していない。Ar雰囲気の熱処理では、粉末粒子表面に吸着したガスが、酸化反応が起こる高温⁷⁾においても残留し、Ndの酸化反応を生じるため、熱処理過程での酸素量の増加の原因になったものと考えられる。また、Fig. 2に認められる大きな α -Feのピークは、上記の様な結果に起因して析出した、余剰の α -Feに関連するものと解される。一方真空引きしながら

Fig.3 Oxygen contents of $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{81}\text{B}_6$ powders after MG and heat treatment for 1.8ks at 973K.

Fig.4 Demagnetization curves of $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{81}\text{B}_6$ powders mechanically ground for 144ks and heat treated for 1.8ks at 973K in vacuum and Ar.

の熱処理では、粒子表面の吸着ガスが、Ndの酸化反応が起こる温度に達するまでにいくらか脱離するために、熱処理による酸素量の増加が低く、Ar雰囲気での熱処理に比べて α -Feも残留しなかったものと考えられる。なお、真空中での熱処理の際、昇温過程の673Kまでにおいて吸着ガスの脱離に関連すると思われる真空度の低下が認められた

Fig. 4に144ksのMG処理後、各雰囲気中で熱処理を施した試料についての減磁曲線を示す。Ar雰囲気中で熱処理したものより真空中で熱処理したものの方が、磁気特性がはるかに優れていることがわかる。

Photo. 1に72ksのMG処理後、各雰囲気中で熱処理を施した試料のTEM写真を示す。どちらの結晶粒も、単磁区粒径と言われている $300\text{nm}^8)$ よりはるかに微細になっているのがわかる。また両雰囲気中で粒径に大きな違いは認められない。これらの結果より、

Photo.1 TEM photographs of $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{81}\text{B}_6$ powders after MG for 72ks and heat treatment in (a)Ar and (b)vacuum.

試料に含まれる酸素量の方が、磁気特性に大きな影響を与えたものと考えられる。結晶化後の酸素量を低く抑えるためには、特に高温下、すなわち熱処理時の粒子表面及び雰囲気中の酸素をはじめとする不純物の存在を最小限に抑えることが大切であり、この点から、真空中での熱処理は、Nd-Fe-B合金粉末の磁気特性の向上に有効な手段であるといえる。

なお、日立製作所製HF-2000FE-TEMを用いて微細組織の分析を行った結果、Ar中で熱処理をした試料の微細構造は、数十nmの結晶粒(α -Feが大きな割合を占めていると考えられる)のまわりをNdの酸化物の表面層が覆っているという事が明らかになった。このような微細構造の詳細な研究は、磁気特性の向上にとって非常に重要であると考えられ、今後の研究の課題でもある。

3.3 磁気特性に及ぼすMG時間の影響

18ks-288ksのMG処理後、真空中で973K-1.8ksの熱処理を施した試料のMG処理時間による保磁力の変化をFig. 5に示す。72ks及び144ksMG処理後、真空中で結晶化させた試料において、保磁力はそれぞれ0.76及び0.68MA/mと高い値を示すことが確かめられた。

Fig.5 Variation of the coercivity with MG time for $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{81}\text{B}_6$ powders mechanically ground and heat treated for 1.8ks at 973K in vacuum.

Photo.2 TEM photographs of $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{81}\text{B}_6$ powders heat treated for 1.8ks at 973K in vacuum after MG for (a)18ks and (b)288ks.

Photo. 2に18ks及び288ksのMG処理後、真空中で973K-1.8ksの熱処理を施した試料のTEM写真を示す。18ksのMG処理後、真空中で熱処理を施した試料では、比較的結晶粒径が大きいものが含まれている。Fig.5に示すように、この試料ではあまり良い磁気特性は得られていないが、これには上記の様な結晶粒径の大きさが起因していると思われる。

Fig.6 X-ray diffraction pattern of $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{81}\text{B}_6$ powder after MG for 288ks, and heat treatment for 1.8ks at 973K in vacuum.

Fig.6に288ksのMG処理後、真空中で結晶化処理を施した試料のX線回折の結果を示す。この試料では、Photo.2からわかるように均一で微細な結晶粒が得られているに関わらず、磁気特性は良くないことがわかる。これには、Fig.6に示されるように、MG処理時間が長すぎたため、 α -Fe相とアモルファス相への相分離が顕著となり、973K-1.8ksの熱処理後も軟磁性相の α -Feが残留したことが関連するものと考えられる。

これらの結果から、熱処理前のMG時間が短すぎると、結晶化後に微細で均一な結晶粒が得られないことにより、またMG時間が長すぎると、結晶化後 α -Feが残ることによりそれぞれあまり良い磁気特性は得られなかったものと考えられる。即ち結晶化後の粒径、及び熱処理前のMG時間もNd-Fe-B合金の磁気特性を決める重要な因子であると言える。

4 ま と め

本研究で得られた結果を要約すると以下のようになる。

(1) $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{81}\text{B}_6$ 合金粉末をMG処理すると、MG初期の段階では、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相のX線回折強度が弱まり、結晶粒の微細化が起こる。また、さらにMG時

間を長くすると、アモルファス相と α -Fe相への分離が起こることが明らかになった。また、この相分離の傾向は、MG時間の増加につれて顕著になることが確かめられた。

(2) 結晶化後の酸素量が、磁気特性を決める重要な因子の一つであることが明らかになった。即ち、磁気特性の向上のためには、特に熱処理中の粒子表面及び雰囲気中の酸素の量を最小限に抑えることが重要である。またこれらのことは、微細構造と関連させての検討が重要であり、今回行ったような微細構造の詳細な研究は今後の研究の課題でもある。

(3) MG時間は短すぎても長すぎても、結晶化後良好な磁気特性は得られなかった。本実験では、最適のMG時間は72ksであり、MG処理後、真空中で973K-1.8ksの結晶化処理を施した試料について、保磁力0.76MA/mが得られた。

文 献

- 1) J. J. Croat, J. F. Herbst, R. E. Lee and F. E. Pinkerton: J. Appl. Phys., **55** (1984) 2078.
- 2) L. Schultz, J. Wecker and E. J. Hellstern: J. Appl. Phys., **61** (1987) 3583.
- 3) T. Nakamura, A. Inoue, K. Matsuki and T. Matsumoto: J. Mater. Sci. Lett., **8** (1988) 13.
- 4) T. Harada and T. Kuji: J. Appl. Phys., **72** (1992) 5443.
- 5) T. Alonso, H. Yang, Y. Liu and P. G. McCormick: Appl. Phys. Lett., **60** (1992) 833.
- 6) K. B. Gerasimov, A. A. Gusev, E. Y. Ivanov and V. V. Boldyrev: J. Mater. Sci., **26** (1991) 2495.
- 7) C. Christodoulou, J. Schlup and G. Hadjipanayis: J. Appl. Phys., **61** (1987) 3760.
- 8) J. D. Livingston: J. Appl. Phys., **57** (1985) 4137.