研 究

スプレー造粒粉を用いた Nd-Fe-B 焼結磁石の磁気特性

山下 治^{☆1}, 岸本 芳久^{☆2}^{☆1} 住友特殊金属(株)研究開発部, 〒618 大阪府三島郡島本町江川2-15-17.^{☆2} 住友金属工業(株)未来技術研究所, 〒660 尼崎市扶桑町1-8.

Magnetic Properties of Nd-Fe-B Magnets Sintered Using Granulated Powders by Spray Drying Method

Osamu Yamashita^{☆1} and Yoshihisa Kishimoto^{☆2}^{☆1} Research & Development Department, Sumitomo Special Metals Co. Ltd., 2-15-17 Egawa Mishima-gun, Osaka 618. ^{☆2} Advanced Technology Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho, Amagasaki 660.

Received September 6, 1995

SYNOPSIS

Nd-Fe-B alloy powder was granulated by spray drying method using polyvinylalcohol (PVA) binder in the range from 0.1 wt% to 0.5wt%, in order to improve the powder flowability during feeding and compacting. After adding PVA binder, glycerin and pure water to alloy powder, the slurry was stirred at 278K to suppress the oxidation of alloy powder. The granulated powders exhibited a high flowability with the increase of PVA content. By heating in H₂ at 673K for 0.5h after compacting in the magnetic field, about 90% of carbon in binder was removed, although the oxygen in binder remained unremoved. With the compacted body added 0.20wt% PVA, these treatments can allow to suppress the residual contents of oxygen and carbon in the resulted sintered magnets within less than 8000ppm and 900ppm, respectively. The highest coercive force (iH_c) and maximum energy product (BH)_{max} for a sintered anisotropic magnet prepared by the above mentioned process are 1.06(MA/m) and 286.5(kJ/m³), respectively.

KEY WORDS

spray drying, polyvinylalcohol binder, Nd-Fe-B magnet.

1 緒 言

Nd₂Fe₁₄B希土類磁石¹⁾の高性能化とともに、磁石寸法の小型化、高精度化が進み、溶解インゴットを粉砕した1次粒子の微粉末を直接乾式プレス成形するだけでは、今後生産対応が難しくなるものと考えられる。給粉口の小さな金型でも安定して給粉でき、しかも均一密度で成形できるように、磁石粉末の給粉時と圧縮時の流動性を向上させて、給粉時の充填量の安定化と成形密度の均一化を図ることによって、初めて乾式プレスによる磁石寸法の小型化、高精度化が可能になると考え、微粉末を特定の粒度の2次粒子に造粒する、スプレードライヤー

装置により造粒実験²⁾を行った。本研究では希土類磁石粉末の酸化と炭化による磁気特性の劣化を防止するために、酸化と炭化を抑制するように有機バインダーの添加量、造粒方法、脱脂方法等について条件を検討した。さらに磁石粉末の一部が酸化しても高い保磁力が得られるように、原料成分中のNdの含有量についても検討を行った。

2 実 験 方 法

実験に使用したNd-Fe-B合金粉末は、市販のネオジウム、鉄及び硼素を高周波溶解し、その溶解インゴットを

Table 1 Chemical analysis and average particle size of Nd-Fe-B alloy powder.

Sample NO.	Composition(wt%)					Average particle size(μm)
	Nd	B	Fe	O	C	
1	29.5	1.1	Bal	0.65	0.05	3.5
2	30.1	1.1	Bal	0.64	0.05	3.7
3	31.0	1.1	Bal	0.63	0.05	4.1

粉碎して作製した。NdとFeの含有量を変えた組成の化学分析値と平均粒径をTable 1に示す。

Fig.1にスプレー造粒法による2次粒子を用いる工程と従来の1次粒子を用いる工程の実験手順を示す。

まずTable 1に示すNd-Fe-B合金粉末にポリビニールアルコール(PVA)を10wt%濃度で水に溶解したバインダーを1~5wt%添加した後、更に水とグリセリンを添加して278Kの温度で攪拌し、固形分濃度65wt%のスラリーを作製した。スプレー造粒は、密閉循環式の回転ディスク型のスプレードライヤー装置により、熱風入口温度348K、熱風出口温度323Kに設定して酸素濃度1%以下になるように、 N_2 ガスで置換して行った。尚回転ディスクの外径は60φで、回転数は18000rpmであった。得られた造粒粉を直角磁場(0.88(MA/m))中で圧縮成形した後、水素雰囲気中で温度を変えて脱脂条件の検討を行った。脱脂後真空引きして成形体に吸蔵された水素を脱水素した後、そのまま引き続き昇温し、1393Kの温度で4時間焼結を行った。さらに焼結後真空中で773Kの熱処理を2時間行った後、(BH)トレーサーにより磁気測定をした。一方従来工程と造粒工程による焼結体の磁気特性を比較するために、Fig.1の点線で示すように、素原料粉を直接乾式プレス成型した後、造粒粉の成形体と同一条件で焼結、熱処理を行った。

Fig.1 Experimental procedure.

3 実験結果及び考察

3.1 Nd-Fe-B磁石粉末の酸化、炭化対策

Fig.1に示すスプレー造粒のプロセスをNd-Fe-B磁石粉末に適用した時に最も重要なことは、造粒工程及びその前後の工程で磁石粉末の酸化と炭化を如何に抑えるかである。また何処までに抑える必要があるのかを調べるために、Table 1のNd-Fe-B合金粉末(N0.1)を酸化させた粉末と、その粉末に炭素粉末(<10 μm)を添加して混合した粉末をそれぞれプレス成形した。真空焼結(1393K×4H)した後、熱処理(773K×2H)して磁気測定を行った。焼結体中に残留する酸素量及び炭素量と保磁力の関係を各々Fig.2とFig.3に示した。0.8(MA/m)以上の保磁力(iHc)を持つ焼結体を得るには、焼結体中の残留酸素量と残留炭素量を少なくともそれぞれ、10000ppm、1000ppm以下に抑えなければならないことがわかる。³⁾したがって粉碎したNd-Fe-B合金粉末は、Table 1に示すように、既に6300ppm~6500ppmの残留酸素量と500ppmの残留炭素量を含んでいるので、造粒することによる新たな酸化量と炭化量はそれぞれ4000ppmと500ppm以下に抑えなければならない。

まず大気との酸化反応を調べるために、Fig.4に示すように、サンプルN0.1の粉末の大気中におけるTG曲線を測定した。その結果Nd-Fe-B合金粉末は373K位から酸化が始まり、523K付近で急激な酸化増量を示す。³⁾Nd-Fe-B合金粉末のスプレードライヤー装置のチャンバー内での酸化を抑えるためには、チャンバー内の酸素濃度を出来る限り下げることは勿論であるが、熱風入口温度を373K以下の低い温度に下げた方が良いことは明らかである。

次に水との酸化反応を調べるために、水温を変えた純水中に上記N0.1のサンプルを入れ、サンプリング後真空乾燥して、含有酸素量を分析することにより酸化量を測した。その結果をFig.5に示すように、水温を293K以下に冷却した場合には20時間位までは酸素量は殆ど増加しないので、293K以下の低い温度で短時間水を使用する限りにおいては、特に問題にはならないと考えられる。

また一方残留炭素量については、炭素含有量の非常に少ない有機バインダーを使用するか、バインダーの添加

量を減らすか、またはNd-Fe-B 合金粉末とほとんど反応しないバインダーを選択するか、あるいは成形後残留炭素量を極端に減らす脱炭条件を検討するかのいずれかの方法しかないであろう。

Fig. 2 Relation between residual oxygen content and intrinsic coercive force (iHc) of sintered bodies with the carbon content of 530-730 ppm.

Fig. 3 Relation between residual carbon content and intrinsic coercive force (iHc) of sintered bodies with the oxygen content of 7400-8500 ppm.

Fig. 4 TG curve for Nd-Fe-B alloy powder at a constant heating rate of 0.167 K/sec in atmosphere.

以上の結果を踏まえて、Nd-Fe-B 磁石のスプレー造粒用のバインダーとして、本研究ではセラミックスで一般に使用されているポリビニルアルコール (PVA) を選んだ。Nd-Fe-B 磁石合金粉末の平均粒径は、 $3\sim4\mu\text{m}$ であり、通常のセラミックス (約 $1\mu\text{m}$) に比べて数倍大きく、粉体の比表面積はセラミックスの数分の一になるために、幸いにしてセラミックスの数分の一のバインダー添加量で造粒できることになる。セラミックスのスプレー造粒は、通常1~2wt%のバインダー添加量で行われているので、Nd-Fe-B 磁石合金粉末の場合には、0.5 wt% 以下の少ない添加量でも造粒可能であるために、造粒粉の残留炭素量を低減できる利点がある。

Fig. 5 Time dependence of oxidation reaction between pure water and Nd-Fe-B alloy powder in water bath kept at various temperatures.

3.2 スラリー作製

Nd-Fe-B 合金粉末に10wt% の濃度で水に溶解したPVAを1~5wt%添加した後、更に水とグリセリンを添加して278Kの温度で攪拌し、固形分濃度65wt%のスラリーを作製した。この時に潤滑剤としてグリセリンを原料粉末に対して0.06wt% 添加した。スラリー中の合金粉末の酸化を抑えるために、スラリー攪拌から噴霧造粒までの工程を10H 以内で処理した。

3.3 スプレー造粒

まず攪拌スラリーはビニル管を通して密閉型のスプレードライヤー装置の回転ディスクまで供給され、そこでその遠心力で霧状に噴霧される。チャンバー内で噴霧された液滴は、 N_2 ガスの熱風によって瞬時に乾燥されてチャンバー内の下部に自然落下する。これが2次粒子の造粒粉である。この時のチャンバー内の酸素濃度は、0.3%であった。

サンプルNO.3の粉末にPVAを0.2wt%添加して造粒した時のSEM写真をPhoto 1 に示すように、球形状に造

Table 2. Powder characteristics before and after spray drying.

Spray	Additional amount of PVA (wt%)	Mean size (μm)	Apparent density (g/cm^3)	Tap density (g/cm^3)	Loose angle (deg)	Spatula angle (deg)	Flowability* (sec/50g)
After	0.1	50.2	1.614	2.525	44.9	58.8	60.8
	0.2	37.0	1.619	2.540	39.2	53.2	23.3
	0.3	41.5	1.613	2.142	35.5	47.0	20.8
	0.4	52.4	1.611	2.046	32.1	46.0	18.3
	0.5	57.0	1.601	1.935	31.0	45.2	15.3
Before	—	3.5	1.538	2.816	49.6	74.3	no flow

* Time required for powder of 50g to naturally fall through a funnel tube with an orifice of 5mm.

粒されていることがわかる。またNO.3の粉末にPVAを0.1wt%~0.5wt%添加した時の粉体特性をTable 2に示す。なお流動性はオリフィス径5φのノズルを通過させて、その通過時間を測定する規格、JIS Z 2505に基づいて測定した。見掛け密度とタップ密度はバインダー添加量を増やすにつれて低下する傾向を示した。そのとき安息角とスパチュラ角も添加量に比例して低下し、またオリフィスの通過時間も短くなり、明らかに造粒粉の流動性がバインダー添加量の増加とともに向上していることがわかる。

3.4 磁場中プレス

造粒粉末の粒子内ではNd-Fe-B合金粉末の1次粒子のc軸（磁化容易軸）はランダムな方向に向いているために、造粒粉は磁気的には等方性である。磁気異方性をもった焼結永久磁石を作製するためには、金型に充填後

2次粒子の造粒粉を1次粒子に壊して1次粒子のc軸を揃えなければならない。まず磁場だけでどれくらいc軸が配向するかを調べるために、磁場強度を変えてX線回折の実験を行った。その結果をFig.6に示す。PVA添加量0.3wt%では0.76(MA/m)の磁場で(006)の回折強度が相対的に強くなり、スプレー前の素原料粉末に比べてやや劣るが、かなり配向することがわかる。しかし0.5wt%では1.19(MA/m)の磁場でも他の回折ピークが残り、十分配向していないことがわかる。つまりPVA添加量0.3wt%以下では、0.76(MA/m)の磁場で造粒粉はc軸の揃った1次粒子にかなり崩壊することを表している。次に磁場(H)と成形体の磁場配向度の関係を調べるために、磁場を変えて造粒粉を直角磁場中でプレス成形し、焼結後の残留磁束密度(Br)を測定した。Fig.7に示すように、Brの成形磁場依存性はX線回折の結果から推測される通りであり、PVAの添加量を増やすにつれて造粒粉は壊れにくくなり、Brは下がっている。したがって後述する実験の成形は、プレス機の最大磁場0.88(MA/m)でプレス圧力98(MPa)で成形した。

3.5 脱脂

メチルセルロースのバインダーを用いたNd-Fe-B合金粉末の射出成形体の水素脱炭処理条件については以前報告した。³⁾ PVAバインダーで造粒した造粒粉について同様の実験を行ったので、その結果をFig.8に示す。PVA添加量を変えたプレス成形体を水素雰囲気中で室温から100K/Hで昇温してキープ温度で0.5H保持するヒートパーンで処理すると、673Kまではキープ温度を上げるにつれて残留炭素量は急激に下がり、673KでPVAの添加量に関係なく1000 ppm以下にまで減少するが、673K以上の温度では、殆ど飽和して一定になる。ただし処理温度が高くなるほど成形体の保形性が悪くなるので、後の全ての脱脂は673Kの温度で処理した。

次に上記水素中脱脂を考慮してPVAの原料粉末に対する適切な添加量を決めるために、PVA添加量を変えてスプレー造粒を行った後、Fig.1に示す工程で実験を

Photo 1. Scanning electron micrographs of spray dried powders with PVA content of 0.2wt%.

Fig.6 X-ray diffraction patterns of aligned powders in various magnetic fields using powders before and after spray drying. The magnetic field (H) was applied to the direction of the scattering vector of X-ray.

Fig.7 Remanence (Br) of sintered Nd-Fe-B magnets prepared by compacting under various magnetic fields using powders before and after spray drying.

Fig.8 Residual carbon content in green bodies after keeping for 0.5H at various temperatures in H_2 atmosphere. The symbol(x) represents the carbon content in the raw material.

行った。水素中で脱脂した後の酸素量と炭素量の分析結果を Fig.9 に示す。脱脂前の残留炭素量は PVA の添加量にほぼ比例して増加し、原料と添加バインダー量から求めた計算値とほぼ一致した。脱脂後はバインダー中の炭素の約 90% が脱炭されているとすると、実験結果を良く説明できる。いっぽう脱脂前の残留酸素量も数 100ppm 以内で計算値と一致し、脱脂後は脱脂前より数 100ppm 増加した。これは Nd-Fe-B 合金粉末では水素

による還元効果は殆どないと同時に、この合金粉末の水による酸化は数 100ppm 以内に抑えられたことを表している。

焼結後の残留炭素量と残留酸素量は、PVA 添加量 0.4wt% 以下では、 $0 < 10000\text{ppm}$, $C < 1000\text{ppm}$ の目標値を満足する結果となった。

これらの試料の焼結後の保磁力 (iHc), 残留磁束密度 (Br) 及び最大エネルギー積 (BH)_{max} を示したのが、Fig.

10である。iHc はPVAの添加量を増やすにつれて僅かに増加し、0.4wt%で最も高くなり、添加量0.5wt%で急激に下がる傾向を示す。この急激なiHcの低下は、Fig.9に示すように、残留炭素量が1000ppmを超えたためである。いっぽうBrは添加量を増やすにつれて下がり、0.4wt%以上では急激に低下する。これは添加量を増やすにつれて1次粒子間の結合力が増し、磁場によって壊れにくくなり、配向度が低下したことによる。したがって磁気特性と造粒粉の流動性からPVAの最適添加量は0.2~0.3 wt%の範囲である。

3.6 焼結体の焼結密度及び磁気特性

Nd-Fe-B合金粉末中のNdの含有量と磁気特性の相関を調べるために、スプレー造粒前後の粉末をプレス成型して、それぞれFig.1に示す造粒工程と従来工程で焼結体を作製した。その結果をTable 3に示す。焼結密度は同表に示すように、作製方法に関係なくほぼ同等であるが、特に焼結体中の残留酸素量は、スプレー造粒した方が造粒していないものに比べて約1000ppm増加している。いっぽう磁気特性は造粒粉の焼結体では、Ndの含有量30.1wt%とすると、従来工程で得られた焼結体とほぼ同等の高い保磁力を示し、さらに含有量を31.0wt%に増加しても保磁力は殆ど変わらなかった。したがってiHcはNd含有量30.1wt%でほぼ飽和していることがわかった。Nd含有量の増加による保磁力の向上は、造粒工程において酸化によって失われた希土類の不足分を補っ

ているためである。つまりNdの含有量が多くなると、焼結進行中に余剰NdがNd-Fe-B合金粉末粒子表面の酸化膜を除去し、焼結した後は逆磁区の発生しやすい酸化相から隔離するようにNdリッチ相がNd₂Fe₁₄B相の周りを取り囲むので、磁化反転を起こす逆磁区の発生が困難になり、保磁力が高くなったものと考えられる。^{4,5)}

造粒工程による焼結体の残留磁束密度(Br)が従来工程による焼結体に比べて低い原因は、残留酸素量と残留炭素量の増加による非磁性相の体積増加のためであり、最大エネルギー積(BH)_{max}も僅かに低下する。

4 結 言

Ndの含有量を変えた平均粒径3.5~4.1μmの微細なNd-Fe-B合金粉末にバインダーとして水に溶解した10%濃度のPVAを用いて、スプレー造粒した後、磁場中で成形し、さらに水素雰囲気中で脱脂して真空中で焼結することにより、Nd-Fe-B希土類磁石の作製を試みた。成形体中の残留酸素量と残留炭素量を減らすために、原料粉末の水による酸化と水素雰囲気中脱脂による脱炭効果を調べ、さらにバインダー添加量及びNd-Fe-B合金粉末中のNdの含有量と磁気特性の関係について調べた。得られた結果を以下に記す。

1)原料粉末の水による酸化は278K以下の出来る限り低い温度でスラリー攪拌することにより抑えられ、また673Kの温度で水素雰囲気中で脱脂することによりバインダー

Fig.9 Relation between additional amount of PVA and residual oxygen or carbon content in the green bodies before and after heating at 673K for 0.5h in H₂ atmosphere

Fig.10 Relation between additional amount of PVA and iHc, Br and (BH)_{max} of Nd-Fe-B magnets sintered at 1393K for 4h in vacuum.

Table 3 Magnetic properties, bulk density and residual oxygen and carbon contents of Nd-Fe-B sintered magnets prepared by employing and unemploying spray drying process.

Process	Nd content in Nd-Fe-B powder (wt%)	Binder (wt%)		Orienta- tion field (MA/m)	Bulk density ρ (g/cm ³)	Residual oxygen and carbon content		Magnetic properties		
		PVA	Glycerin			O(ppm)	C(ppm)	Br (T)	iHc (MA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)
spray	29.5	0.20	0.06	0.88	7.550	8000	650	1.256	0.88	296.8
	30.1	0.20	0.06	0.88	7.503	7800	820	1.240	1.04	286.5
	31.0	0.20	0.06	0.88	7.501	7500	700	1.241	1.06	286.5
non-spray	29.5	—	—	0.88	7.559	6800	510	1.272	1.04	311.1
	30.1	—	—	0.88	7.516	6600	580	1.263	1.00	305.6
	31.0	—	—	0.88	7.505	6500	620	1.251	1.01	295.2

中の炭素量の約90%が脱炭された。しかしバインダー中の酸素は還元されずにそのまま残存した。

2) PVAバインダー添加量としては、PVAの溶解濃度を一定の10%にしてその添加量を変えた結果、原料粉末に対してPVAそのものの添加量を0.20~0.30wt%にすると、流動性の優れた造粒粉ができ、しかも良好な磁気特性の焼結磁石が得られた。

3) またNd-Fe-B合金粉末中のNdの含有量を30.1wt%にして、PVAを0.20wt%添加して造粒すると、保磁力は造粒していない焼結体のそれとほぼ同等になり、磁気特性の良好な焼結磁石が得られ、最大エネルギー積(BH)_{max}で286.5 (kJ/m³)の磁石が得られた。

5 文 献

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: J. Appl. Phys., 55(1984), 2084.
- 2) K. Master, Spray Drying Handbook, 5th ed. (Longman Scientific & Technical, England, 1991).
- 3) 山下 治: 粉体粉末冶金, 42(1995), 1073.
- 4) 岩村 栄治, 永山 勝久, 鈴木 俊夫, 梅田 高照: 日本金属学会誌, 54(1990), 111.
- 5) E. Adler, G. W. Reppel, W. Rodewald and H. Warlimont: Int. J. Powder Metall., 26(1990), 217.