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 (IV)

岸本 芳久^{☆1}, 山下 治^{☆2}^{☆1} 住友金属工業(株)未来技術研究所, 〒660 尼崎市扶桑町1-8. ^{☆2} 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.

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

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

Received June 3, 1997

SYNOPSIS

Nd-Fe-B alloy powder was granulated by a spray drying method using organic binder consisted of polyvinylalcohol or cellulose ethers, in order to improve the powder flowability during feeding and compacting. The compressing behavior of Nd-Fe-B granulated powders was investigated. In the case of granulated powders, the relation between compressing stress and powder bulk density was expressed by two straight lines containing one bending point, and the compressing stress on this point was defined as the average destruction strength(ADS). The ADS was closely related with the tensile strength of organic binder. By means of controlling the tensile strength of binder by changing its composition or polymer/plasticizer ratio, the ADS could be designed easily. In the case that the ADS was less than about 0.1N/mm², the powder flowability of granulated powder was improved with increasing the ADS, whereas in the case of more than about 0.1N/mm², it showed almost constant value. The magnetic characteristics (remanences and maximum energy product) of sintered magnets using granulated powders were improved proportionally with decreasing the ADS, which was independent of any kinds of polymers and binder composition. These facts mean that the degree of the magnetic orientation of primary particles in granulated powders under a magnetic field can be determined simply by the ADS.

KEY WORDS

spray drying, Nd-Fe-B magnet, organic binder, plasticizer

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, 高性能化が求められているが, 焼結用の合金粉末についての造粒技術はこれまであまり研究されていない状況である. そこで著者らは焼結磁石の寸法精度の向上を目的に, 希土類系合金粉末のスプレー造粒技術²⁾ に着目し, ポリビニルアルコール, セルロースエーテル類等のポリマーと可塑剤からなるバインダーを用い, 優れた粉末の流動性を有しかつ磁石特性の低下が少ない焼結体が得られることを報告した^{3,5)}. これまでの知見から, Nd₂Fe₁₄B 希土類磁石の造粒技術

においては, 高強度バインダーを用いることにより, 得られる粉末の流動性は向上するが, 焼結体の磁場配向性は逆に低下することがわかっている⁶⁾. これは造粒粉末の機械的強度が両特性に大きく関与しているためと考えられ, これらの関係をさらに明確化するために, 造粒粉末の圧縮挙動と焼結体の磁石特性(磁場配向性)との関係を詳細に検討したのでその結果を報告する.

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

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

Composition (wt%)					Average particle size (μm)
Nd	B	Fe	O	C	
31.0	1.1	Bal	0.63	0.05	4.1

ウム、鉄および硼素を高周波溶解し、そのインゴットを粉碎して作製した。Table 1に合金組成の化学分析値と平均粒径を示す。スプレー造粒の工程は、ポリビニルアルコール (PVA)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、メチルセルロース (MC) 等のポリマーとグリセリン等の可塑剤からなるバインダーを用いて既報³⁻⁶⁾の条件に従った。

得られた造粒粉末を直角磁場 (0.88 (MA/m)) 中で圧縮成形した後、水素雰囲気中で脱脂し、真空中で脱水素した後、1393 Kの温度で4時間焼結を行った。さらに焼結後 773Kの熱処理を2時間行った後、(BH) トレーサーにより磁石特性を測定した。

粉末の圧縮挙動の解析は、円筒状セルに粉末を充填し蓋をして、圧縮試験機 (ホソカワミクロン (株) 製 “アグロボット”) により圧縮応力-嵩密度の関係を調べることにより行った^{7,8)}。Table 2に測定条件を示す。

Table 2 Experimental conditions of compressive analysis for granulated powders.

Item	Condition
Weight of sample powder	0.3 kg
Cell diameter	25 mm
Cell temperature	293 K
Compressing speed	3.0×10^{-3} m/sec
Maximum compressing stress	4.0 N/mm ²

3 結果と考察

3.1 造粒粉末の圧縮応力-嵩密度特性

造粒顆粒化したNd₂Fe₁₄B希土類合金粉末を用いて焼結永久磁石を製造するにあたり、造粒粉末が球状で優れた流動性を有しかつ磁場中プレス成形時に容易に一次粒子に解砕され充分磁場配向されることが必要である。まず造粒粉末、原料粉末および内部潤滑粉⁹⁾の圧縮応力-嵩密度特性の関係をFig.1に示す。ここで内部潤滑粉末は合金粒子間の潤滑性を向上させるため、あらかじめアルキルボレート系潤滑剤を0.2wt%添加混合したものを用いた。原料粉末および内部潤滑粉末の場合には、ほぼ一様に圧密が進行してゆく。原料粉末に潤滑剤を添加混合することにより、粉末粒子間の摩擦

Fig.1 Typical compression stress-bulk density plots of granulated powders, non-spray dried powder and inner-lubricated powder.

力が低減し、同じ応力に対しても圧密性が優れることがわかる。これに対して造粒粉末の場合には図中に示すように、初期圧密過程では造粒粉末の再配列と考えられる充填が起こり緩やかに嵩密度が増大し、さらに圧密を加えていくと特定の圧縮応力を境に急激な嵩密度の増加が始まり、ほぼ一様に圧密が進み、最大荷重下では原料粉末の場合とほぼ同等の嵩密度に達する。

そこで、この造粒粉末の圧縮挙動と粉末の状態を関連づけるために、任意の圧縮応力下での造粒粉末の電顕写真をPhoto.1に示す。写真よりわかるように、圧密の初期過程では一部造粒粉末の崩壊も見られるが、ほぼその形状が保持された状態で緩やかな圧密が進行している。そして、圧密の進行が進み始めるとともに崩壊している粒子の数が徐々に増加し、屈曲点近傍 (図中C) においては約半数程度の造粒粉末が崩壊している。さらに圧密が進行するとほとんどの造粒粉末は崩壊していることがわかる。

すなわち、この傾きが大きく変化する点での圧縮応力が造粒粉末の崩壊強度と関連し、造粒粉末の成形性のみならず磁場中成形時の磁場配向性、および造粒粉末自体の流動性等に大きく影響を及ぼすものと予想される。そこで、これらの測定の結果から、この屈曲点は、平均的な強度を有する造粒粉末が崩壊する圧力であり、造粒粉末の崩壊挙動のパラメーターとして、

Photo.1 Scanning electron micrographs of granulated powders on compressing analysis. Each compressing stress and bulk density are shown in figure and photographs. These powders were granulated using organic binder consisted of 0.2wt% PVA and 0.06wt% glycerin.

Fig.1に示すように初期圧縮過程および後期圧縮過程でのそれぞれの接線の交点を与える圧縮応力を、便宜上その造粒粉末の平均崩壊強度と定義した。

3.2 バインダー組成と平均崩壊強度の関係

これまでの報告から、造粒粉末の流動性および得られる磁石特性は用いるバインダーの配合量およびバインダー単体の破断強度に大きく依存することを明らかにしてきた⁶⁾。そこで、まずポリマーとしてPVA, MCを用いてバインダー配合量と圧縮特性の関係を調べた。

Fig.2に2種類のバインダー系におけるポリマー添加量と平均崩壊強度および平均崩壊強度をあたえる粉末密度の関係を示す。平均崩壊強度は、ポリマー添加量とともに一様に増加する。これは、0.5wt%以下のバインダー添加量では、体積換算では粉末の空隙の一部を

埋める程度の配合量であることから、添加したバインダーはほぼ完全に合金粉末粒子間の結合剤として作用していると考えられる。従って、バインダー配合量を増加させることにより、合金粉末間の結合面積が増加し、バインダー配合量の増加とともに一様に平均崩壊強度が向上したものと考えられる。一方、その平均崩壊強度を与える粉末密度は、バインダー量の増加とともにわずかに低くなる傾向にあるが、ほぼ一定の値となる。これは、上述のように造粒粉末が、圧縮初期の過程で粉末の再配列がおこった後、圧縮応力の増加とともに造粒粉末の崩壊が始まることから、造粒粉末の粒径、形状に大きな差がなければ崩壊がおこる粉末密度は一定と考えられる。また、バインダー配合量が極端に少ない0.1wt%の場合に平均崩壊時の密度が高く

Fig.2 Relations between additional polymer content in granulated powders and average destruction strength or bulk density on average destruction strength.

なっているのは、造粒性が十分ではなく、未造粒微粉末が残存しているため初期状態から充填密度が上昇しているためと考えられる。

これまでの報告⁶⁾から、バインダー中の可塑剤量を増加させることにより磁場中成形時の配向性は大きく向上することがわかっている。そこでこれらの現象と造粒粉の強度との関連を検討するために可塑剤配合量と圧縮挙動との関係を調べた。ポリマーとしてPVAおよびCMCを、可塑剤としてグリセリンを用いた場合の可塑剤/ポリマー配合比(P/P比)と造粒粉末の平均崩壊強度および平均崩壊強度を与える粉末密度の関係をFig.3に示す。既報で述べたように、ポリマー単体の物性としてはCMCの方がPVAより破断強度は大きく、グリセリンの可塑効果はCMCに対してよりもPVAに対する効果が大きい⁶⁾。ポリマーとしてPVAを用いた場合、図から明らかなようにポリマー添加量には大きく依存せず可塑剤添加量の増大とともに平均崩壊強度は低下する。これは、著しい可塑効果によりバインダー単体の破断強度が低下し、粒子間結合力が低下したためと考えられる。一方、ポリマーとしてCMCを用いた場合、CMC自体の破断強度が高いと同時にグリセリンの可塑効果が低いことにより、PVA系

Fig.3 Relations between plasticizer/polymer weight ratio in binder and average destruction strength or bulk density on average destruction strength.

に比べ合金粒子間結合力が向上し、その結果平均崩壊強度は大きくなり、PVAの場合と同様に、ポリマー添加量よりも可塑剤添加比に大きく依存することがわかった。一方、平均崩壊強度を与える粉末密度もP/P比の増大とともにわずかに大きくなる。これは可塑剤量の増加とともにバインダーの結合力が低下し、圧縮初期の再配列過程において徐々に粉末が崩壊を始めるため、圧縮応力-嵩密度プロット上の平均崩壊強度を与える密度が上昇したものと考えられる。また、ポリマー間の比較においても、PVAより破断強度の高いCMC系が造粒粉末の保形性に優れることから平均崩壊強度を与える粉末密度は小さくなる。

次に、可塑剤の種類とバインダー物性および平均崩壊強度の関係を調べた。ポリマーとしてPVAを用い、各種可塑剤を所定比率(PVA/可塑剤=1.0/0.3重量比)に配合して作製したバインダーフィルム機械物性をTable 3に示す。このように用いた可塑剤の可塑効果により、バインダーの破断強度、延性は異なる。これらのバインダーを用いて造粒顆粒化した場合の、バインダー単体の破断強度と造粒粉末の平均崩壊強度の関係をFig.4に示す。このように、バインダーの破断強度と平均崩壊強度はよい相関関係にあり、バインダー自体

Table 3 Mechanical properties of binder films consisted of PVA and several plasticizers.

Polymer	Plasticizer	Mixing ratio (weight ratio)	Tensile strength (N/mm ²)	Elongation (A.U.)
PVA	Glycerin	1.0/0.3	5.64	2.30
PVA	1,3-propanediol	1.0/0.3	6.19	2.73
PVA	3-Methyl-1,3-butanediol	1.0/0.3	7.35	2.61
PVA	Dipropylene Glycol	1.0/0.3	7.47	2.24
PVA	Triethylene Glycol	1.0/0.3	5.78	3.87
PVA	1,4-Butanediol	1.0/0.3	6.06	3.19

Fig.4 Relation between tensile strength of binder films consisted of PVA and each plasticizer and average destruction strength of powders granulated using each binder.

Fig.5 Relations between average destruction strength and flowabilities of granulated powders. The flowability was measured as the time for powder of 30g to naturally fall through a funnel tube with an orifice of 5mm.

の破断強度の増加とともに平均崩壊強度は上昇する。このことは、平均崩壊強度を支配する因子として、合金粉末-バインダー間界面の密着性よりもバインダー自体の破断強度が大きく寄与していることを示唆するものである。従って、造粒用バインダーの配合組成を設計する場合、ポリマー自体の機械的物性と同時に用いる可塑剤の可塑効果に着目して最適組成を設計する必要がある。

3.3 造粒粉末の平均崩壊強度と粉末特性の関係

造粒粉末の平均崩壊強度は、造粒粉末の機械的物性として簡便に測定でき、かつ重要なパラメーターであることが明らかになった。そこで造粒顆粒化の目的である粉末の流動性の向上効果と造粒粉末の平均崩壊強度との関係を調べた。その結果をFig.5に示す。なお粉末の流動性はオリフィス径5mmφ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に基づき測定した。このように、平均崩壊強度が約0.1N/mm²以下の領域では、平均崩壊強度の増加とともに流動性は向上するが、約0.1N/mm²以上になると平均崩壊強度に依存せずほぼ一定の値となる。このことは、均一で良好な流動性を有する顆粒粉末を得るためにはある一定

の崩壊強度は必要であるが、それ以上崩壊強度を高めて造粒粉末自体を強固なものにしても、流動性を向上させる効果はほとんどないことを示している。すなわちプレス成形性を考慮すると必要以上に造粒粉末の崩壊強度を向上させることは、逆にグリーン体の強度を低下させ、生産性の低下を招く恐れがあり、造粒粉末の平均崩壊強度は必要最低の値に設計するべきである。

3.4 造粒粉末の平均崩壊強度と永久磁石特性の関係

これまで述べてきたように、造粒粉末特性のパラメーターとして平均崩壊強度を導入し、バインダー組成および粉末の流動性等に平均崩壊強度が密接に関わっていることが明らかになった。ところで、既報で述べたように造粒粉末を用いて得られる焼結永久磁石の磁気特性、特に残留磁束密度 (Br) と最大エネルギー積 [(BH)max] は磁場中圧縮成形時の磁場配向性に大きく依存する^{3,4,6)}。そこで、各種配合組成により、異なる平均崩壊強度を有する粉末を作製し、磁石特性との関係を調べた。Fig.6に造粒粉末の平均崩壊強度と磁石特性の関係を示す。このように、平均崩壊強度と残留磁束密度は密接な関係にあり、バインダーの組成、種類には依存せず両者はほぼ一つの直線関係で表される。す

Fig.6 Relations between average destruction strength of granulated powders and (a) remanence, (b) maximum energy product and (c) coercive force of Nd-Fe-B magnets sintered at 1393K for 4h in vacuum.

なわち、造粒粉末を用いて磁場中で成形する場合、成形体の磁場配向性は、造粒粉末の平均崩壊強度によって一義的に決まることを示唆している。

一方、固有保磁力 (iHc) と造粒粉末の平均崩壊強度には特に明確な関係は得られず、その結果最大エネルギー積は残留磁束密度との関係と同様に一つの直線関係で表わされることが明らかになった。従って得られる焼結磁石の磁気特性の制御は、造粒粉末の平均崩壊強度を制御することにより自由に設計できることになる。また、これまで造粒粉末を用いて得られる焼結体の磁気特性は、粉末を成形・焼結しなければ評価できなかったが、本評価方法を用いることにより、得られる永久磁石の磁石特性を非常に容易にかつ正確にモニ

タすることが可能であることがわかった。これは造粒粉末を用いた焼結磁石の実生産を考えた場合、生産技術上も非常に有効な手段であると考えられる。

3.5 平均崩壊強度の温度依存性

これまでの結果から、造粒粉末を用いた永久磁石の磁石特性は、造粒粉末の平均崩壊強度によって一義的に決まり、十分な流動性を確保するためにはある一定以上の平均崩壊強度が必要であるが、磁気特性の観点からは平均崩壊強度はできるだけ低く設定することが好ましい。ところで、平均崩壊強度に直接関わるバインダーの破断強度は、温度により大きく変化することが知られている。従って、成形時の温度を制御することにより、平均崩壊強度を制御できるとすれば磁場配向性の制御が可能となる。このような観点から、平均崩壊強度および平均崩壊強度を与える粉末密度の温度依存性を検討した。その結果をFig.7に示す。このように、圧縮時の粉末温度を変化させても平均崩壊強度を与える粉末密度はほとんど変化しないが、平均崩壊強度は粉末温度の上昇とともに低下する。これは、造粒粉末を構成するバインダー成分が温度上昇とともに軟化し、破断強度が低下して合金粒子間の結合力が低下して造粒粉末の保形性が低下したためと考えられる。これらの事実は、造粒粉末を金型に充填した後、何らかの手段により加温することにより、磁場中成形時の磁場配向性が向上し、得られる磁石特性が向上することが容易に推測できる。

Fig.7 Relations between temperature of granulated powder during compressing and average destruction strength or bulk density on average destruction strength.

4 結 言

Nd-Fe-B 系造粒粉末の新たな評価方法として、粉末の圧縮挙動を解析した。造粒粉末の場合、圧縮応力一

嵩密度プロットにおいて、両者はある屈曲点を有する二つの直線で表されることがわかった。この屈曲点を与える圧縮応力を平均崩壊強度と定義した。この平均崩壊強度と、造粒粉末の粉末特性、磁気特性の関係を調べた結果、以下のような知見が得られた。

- 1) 平均崩壊強度はバインダー単体の破断強度と密接な関係にあり、バインダーの組成を変えて破断強度を制御することにより造粒粉末の平均崩壊強度を制御することが可能である。
- 2) 平均崩壊強度が約 0.1N/mm^2 以下では崩壊強度の増加とともに粉末の流動性は向上するが、この値以上では流動性はほぼ一定となる。
- 3) 得られる焼結磁石の磁気特性（残留磁束密度、最大エネルギー積）は、平均崩壊強度と密接な関係にあり、バインダーの種類、組成には関係なく一つの直線関係で表される。このことは、造粒粉末の磁場配向性は平均崩壊強度によって一義的に決まることを示唆する。
- 4) 圧縮時の粉末温度の上昇とともに、平均崩壊強度は低下する。従って、粉末を金型に充填した後加温することにより磁石特性を向上させることが可能と考えら

れる。

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. (Long man Scientific & Technical, England, 1991) .
- 3) 山下 治, 岸本芳久: 粉体および粉末冶金, **43** (1996) 249.
- 4) 山下 治, 岸本芳久: 粉体および粉末冶金, **43** (1996) 675.
- 5) 岸本芳久, 植田雅巳, 山下 治: 粉体および粉末冶金, **43** (1996) 1449.
- 6) 岸本芳久, 山下 治: 粉体および粉末冶金, **44** (1996) 775.
- 7) S.J.Lukasiewicz and J.S.Reed: Ceramic Bulletin, **57** (1978) 798.
- 8) 辻本広行, 井上義之, 横山豊和, 関口 勲: 粉体工学会 1994年度春期研究発表会講演論文集, (1994) 192.
- 9) U.S.P.5527504 (1996) .