研 究

Nd-Fe-B系スプレー造粒粉中のPVAの熱分解挙動

槇田 顕^{☆1}, 山下 治^{☆1}, 千田 哲也^{☆2}^{☆1}住友特殊金属(株)研究開発部, 〒618-0013 大阪府三島郡島本町江川 2-15-17.^{☆2}理学電機(株)製品事業部, 〒196-8666 昭島市松原町 3-9-12.

Thermal Decomposition Behavior of PVA as Organic Binder of Spray Dried Nd-Fe-B System Powder

Ken Makita^{☆1}, Osamu Yamashita^{☆1} and Tetsuya Senda^{☆2}^{☆1}Research & Development Department, Sumitomo Special Metals Co., Ltd., 2-15-17 Egawa Shimamoto-cho Mishima-gun, Osaka 618-0013.^{☆2}Product Management Division, Rigaku Corporation, 3-9-12 Matsubara-cho, Akishima 196-8666.

Received October 22, 1997

SYNOPSIS

Debinding process under hydrogen atmosphere is effective to eliminate the residual carbon contents in Nd-Fe-B system green body which is compacted by using spray dried powder. But it is not effective for elimination of residual oxygen contents comparatively. The emitted gas from compacted body of Nd-Fe-B system spray dried powder including poly(vinyl alcohol)(PVA) as a binder was analyzed by mass spectroscopy. Much emission of a fragment with $m/z=16$ was observed only when spray dried powder was heated under hydrogen atmosphere. The fragment was proved to be methane by gas chromatography. DTA curve measured simultaneously for spray dried powder showed absorption of hydrogen by Nd-Fe-B in the vicinity of 220°C, and the desorption of hydrogen started above 230°C. The latter was accompanied by enhancement of the emission of hydrocarbon such as methane. Hydrogen atom sent out from Nd-Fe-B powder would make the fragments from main chain of PVA stable, and accelerates the debinding by vaporization of methane and other hydrocarbon with low mass number. In contrast, degraded side-chain of PVA would immediately combine with neodymium of Nd-Fe-B powder and form Nd_2O_3 which remains in the sintered body.

KEY WORDS

Nd-Fe-B magnets, spray drying, poly(vinyl alcohol), mass spectroscopy, gas chromatography

1 緒 言

実用磁石材料の中で最も高性能な磁石として知られるNd-Fe-B系焼結磁石¹⁾は、パソコンのハードディスクドライブをはじめとするさまざまな用途に使われている。この磁石の製法は、母合金を粉砕して得た原料粉末を磁界中で成形した後、焼結する粉末冶金法によっている。

近年、磁石を用いた機器の小型化への要求が高まり、寸法の小さな高性能磁石を用いて磁気回路の小型化がはかられている。小型の磁石をプレス成形で製造する場合に、製品形状に合わせて成形に用いる金型の開口部のサイズを小さくすると、給粉量の変動が大きくなったり、極端な場合、原料粉末が金型内に全く入らなくなったりするため、原料粉末の流動性を改善する必要がある。

最近、Nd-Fe-B系磁石の原料粉末の流動性を改善する手段として、スプレー造粒法による造粒が試みられている²⁴⁾。スプ

レー造粒により、原料粉末は数十 μm の径を持つ二次粒子に造粒され、流動性は著しく改善される。流動性の良いスプレー造粒粉を用いることにより、例えば1mm以下の厚みのNd-Fe-B系焼結磁石を高い寸法精度で製造することが可能になった⁵⁾。

ところで、スプレー造粒法をNd-Fe-B系焼結磁石の原料粉末に適用する場合、造粒のために添加した有機バインダーをいかに除去するかが製造上のポイントになる。著者のひとり、有機バインダーを含んだNd-Fe-B系原料粉末の成形体を水素中で加熱、保持すれば、真空中で加熱した場合に比べて残留炭素量を著しく減少できることを見出した⁶⁾。

このような有機バインダーの熱分解機構に対する雰囲気の影響については、酸素(または空気)中と不活性ガス中では多く研究されているものの、水素中での熱分解機構の研究は少ない。本稿で扱う希土類焼結磁石の製造では、成分である希土類元素が極めて反応性に富むため、脱バインダーや焼結の雰囲気

として窒素や酸素を用いることができないという事情もある。そこで、Nd-Fe-B 系スプレー造粒粉にバインダーとして含まれるポリビニルアルコール (PVA) の水素中での熱分解挙動を明らかにするために、成形体からの発生ガスの分析を行った。

2 実験方法

高周波溶解によって作製した Nd-Fe-B 母合金を機械粉碎後、さらに窒素ガス中でジェットミル粉碎して、平均粒径 $2.9\mu\text{m}$ の原料粉末を得た。得られた原料粉末の組成は Nd 29.7wt%, Dy 1.0wt%, B 1.0wt%, O 0.45wt%, C 0.06wt%, 残部 Fe であった。これに、バインダーとしてポリビニルアルコール (PVA) の 10% 水溶液を、原料粉末に対して乾燥時の PVA 含有量が 0.2wt% になるように添加、混合し、さらに純水を加えて濃度 65% のスラリーを作製した。実験に用いた PVA の重合度は約 1700、ケン化度は 88% である。スラリー中の原料粉末の酸化防止のため、スラリーの調合はすべて $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行った。

次に、窒素循環型スプレードライヤーに上述のスラリーを供給し、窒素雰囲気中、 75°C の乾燥温度でスプレー造粒を行った。得られたスプレー造粒粉の平均二次粒子径 (D_{50}) は $50\mu\text{m}$ で、二次粒子は球形をしていた。この造粒粉を金型に入れ、 0.88MA/m の磁界中で配向しながら 147MPa の圧力で成形したものをガス分析試料とした。

発生ガスの分析には示差熱天秤-質量分析計同時測定装置 (TG-DTA/GC-MS)⁷⁾ を用いた。この装置は TG-DTA 部が赤外線加熱型 Thermo Plus TG8120 (理学電機製)、GC-MS 部が HP5890-5971A (Hewlett Packard 製) からなり、試料を加熱しながら示差熱分析と重量変化を測定すると同時に、発生ガスの質量分析を行うことができる。試料には上述の成形体をナイフで削って作製した粉体を用い、一回の測定に約 120mg を用いた。PVA 単独の測定には顆粒状の PVA を粉碎した試料約 2mg を用いた。測定の雰囲気は水素中、またはヘリウムで、昇温速度は $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。

また、一部の成形体を用いて脱バインダー雰囲気の詳細を以下の条件で行った。成形体を水素流気中、または真空中、 450°C で 2h 脱バインダー処理し、引き続きアルゴン流気中で 1080°C 、4h の焼結を行った後、同じくアルゴン中で 500°C 、2h の熱処理を行い、磁石試料を得た。磁石の磁気特性は、試料をピーク強度 3.2MA/m のパルス磁界で着磁した後、BH トレーサーで測定した。

3 実験結果

3.1 焼結体の残留炭素、酸素量

ここでは、PVA を含む Nd-Fe-B 系成形体を真空中、または水素中で脱バインダーした後、焼結して得られた磁石の調査結果について述べる。

Fig.1 に、PVA の添加量を $0\sim 0.2\text{wt}\%$ まで変えて作製したスプレー造粒粉を成形後、真空中、または水素中で脱バインダーを行った後、アルゴン中で焼結して得られた焼結体に含

まれる a) 炭素量、b) 酸素量の分析値を、スプレー造粒粉の分析値とともに示す。まず、炭素量について見ると、真空中で脱バインダーを試みた焼結体の炭素量はスプレー造粒粉の値とほとんど変わらない。このことから、真空中では脱バインダーが進行せず、PVA 中の炭素はほとんどが焼結体に残留していることがわかる。これに対して、水素中で脱バインダー処理した焼結体の炭素量はスプレー造粒前の原料粉末のレベルまで低減しており、水素中での脱バインダーが有効であることを示している。

つぎに、スプレー造粒粉の酸素量については、PVA 中の酸素の割合 ($36.5\text{wt}\%$) に応じて PVA 添加量とともに増加する。また、焼結後の酸素量は脱バインダーの雰囲気によらずスプレー造粒粉よりも増加する。このことは、水素中の脱バインダーによっても、PVA 中の酸素は除去できずに焼結体中に残留することを示している。酸素量の増加の程度は真空中の方が水素中よりも大きい、これは脱バインダー温度での原料粉末の酸化が水素中では抑制されるためと考えられる。

Fig.1 に示した焼結体試料について、PVA の添加量と焼結体の密度、および保磁力の関係を調べた結果、水素中で脱バインダーした焼結体では、 $7.5\text{Mg}/\text{m}^3$ 以上の密度と、 $1.0\text{MA}/\text{m}$ 以上の保磁力が得られ、磁気特性は良好であった。一方、真空中で脱バインダーしたものは PVA 添加量が増加するとともに密度が低下し、保磁力は PVA 添加量が $0.03\text{wt}\%$ (焼結体の炭

Fig.1 Relation between additional content of PVA in spray dried Nd-Fe-B powder and a) residual carbon or b) oxygen content of spray dried powder (○), sintered magnets debound in vacuum (▲), and in H_2 (●).

素量 0.1wt%) を越えると急激に低下してほとんどゼロになった。これは、残留した炭素が焼結の過程でネオジウムと反応して安定な炭化物を形成し、ネオジウム成分の不足が起こった結果、液相焼結の進行が妨げられたり、保磁力の発生に必要な Nd リッチな粒界相が形成されなかったためと考えられる。

スプレー造粒の目的である流動性の向上の観点からは、PVA の添加量が少なすぎると造粒粉の強度が低下して流動性が悪くなるため、添加量は最低でも 0.1wt% 程度は必要である。したがって、造粒粉の流動性を維持しながら磁石の特性を出すには水素中での脱バインダー処理を行うことが必要となる。

3.2 スプレー造粒粉からの発生ガス

前節で述べた水素中での脱バインダーがなぜ有効なのかを考察するため、スプレー造粒粉からの発生ガスを分析した。

Fig.2 に、PVA を 0.2wt% 含むスプレー造粒粉の a) ヘリウム中、または b) 水素中での TG-DTA 曲線と、同時に測定した試料からの発生ガスのマススペクトルの主要な質量数のピーク強度の時間変化 (マスキロマトグラム) を示す。図中の TIC (total ion current) はすべてのイオン電流の総和である。まず、ヘリウム中におけるスプレー造粒粉の重量変化 (TG) を見ると、100℃、および 250℃ 付近で大きな重量減少があり、300℃ 以上ではなだらかな減少を示す。示差熱曲線 (DTA) については 300℃ 以上で連続的な吸熱が見られる。ヘリウム中での発生ガスを見ると、100℃ 付近では H_2O ($m/z=18$) が、250℃ 付近では $m/z=29, 43$ に相当するガスがそれぞれ検出された。Fig.3a) に

320℃ 付近での発生ガスのマススペクトルを示す。 $m/z=78, 91$ といった質量数の大きなガスが出ていることがわかる。

つぎに、水素中でのデータ (Fig.2b) を見ると、220℃ をピークとする特徴的な発熱反応と重量増加が観測された。これらは、Nd-Fe-B 系原料粉末の水素吸蔵反応によるものである。250℃ 以上では弱い吸熱反応が見られ、重量も連続的に減少する。水素中での発生ガスは、ヘリウム中の場合と同じ温度域で $m/z=18, 29, 43$ のピーク強度の増加が見られた他に、320℃ 付近に $m/z=16$ のピークが出ているのが特徴的である。Fig.3b) に示した 320℃ でのマススペクトルは $m/z=16$ のピーク強度だけが強く、ヘリウムの場合 (同図 a) と全く異なっている。

300℃ 付近の発生ガスを同定するために、液体窒素によるコールドトラップで捕捉した 300℃ 付近での試料からの発生ガスのイオンクロマトグラムを Fig.4 に示す。この測定では、系内の残留酸素からのシグナルを排除するために、縦軸は TIC ではなく $m/z=15$ のイオン電流をとっている。ヘリウム雰囲気でのクロマトグラム (a) ではエタン、プロパン、イソブタンの他にベンゼンの存在が確認できた。一方、水素雰囲気でのクロマトグラム (b) にはプロパン、イソブタンなどの他にメタンのピークが明瞭に観察された。

また、対照実験として PVA を全く添加せずにスラリーにした後、スプレッドライヤーで乾燥させた Nd-Fe-B 系原料粉末についても、Fig.2 と同様の測定を行った。その結果、水素中での Nd-Fe-B 粉末の水素化は起こったものの、ヘリウム中、水素中のいずれの雰囲気中でもメタンの発生は検出されず、粉

Fig.2 Thermogravimetry (TG) curves and differential thermal analysis (DTA) curves of Nd-Fe-B system spray dried powder heated a) in He gas, and b) in H_2 gas. Mass chromatograms of emitted gas with mass numbers $m/z=16, 18, 29, 43, 91$ were measured simultaneously by mass spectrometer (MS), and indicated with the same temperature axis. TIC indicates total ion current of MS. Heating rate is 20°C/min.

Fig. 3 Mass spectra of emitted gas from Nd-Fe-B system spray dried powder at 320°C heated a) in He gas, and b) in H₂ gas.

Fig. 4 Ion chromatograms of emitted gas with $m/z=15$ from Nd-Fe-B system spray dried powder trapped at 300°C. Heating atmospheres are a) in He, and b) in H₂.

体から発生したと思われる水蒸気($m/z=18$)が主な検出ガスであった。

以上の結果から、PVAを含むNd-Fe-B系のスプレー造粒粉からの発生ガスを不活性ガス中と水素中の二つの雰囲気とで比

Fig. 5 TG and DTA curves of PVA heated in H₂ gas. Mass chromatograms of emitted gas are indicated in the same temperature axis. TIC indicates total ion current. Heating rate is 20°C/min.

較すると、水素中でのみ230°C以上の温度域でメタンガスが多く検出されることがわかった。

3.3 PVA の熱分解挙動

PVAを単独で昇温したときの熱分解挙動を調査した。Fig.5に水素中でのTG-DTA曲線と発生ガスのマス chromatogramを示す。PVAの熱分解によると思われる重量減少と吸熱が二段階で起こっていることがわかる。低温側の熱分解で元の重量の70%以上が失われる。各段階での発生ガスの内訳を見ると、低温側では $m/z=18, 29, 43$ などのガスが、高温側では $m/z=91$ のガスの発生が観測された。また、PVA単独の測定では、スプレー造粒粉で見られたような100°C付近での水蒸気の発生はなく、PVAの分解時に水蒸気が発生しているのが特徴的である。ヘリウム中で同様な測定を行うと、発生ガスの種類とピークの温度はTable 1に示すように水素中と同傾向であった。

以上の結果から、PVA単独の測定では、水素中でのスプレー造粒粉からの発生ガスに見られたようなメタンの顕著な発生は確認できなかった。

4 考 察

これまでの測定結果からわかったPVAの熱分解挙動をまとめてTable 1に示す。この表からPVAの分解ガスとしてメタンが多く発生するためには、

- ①水素雰囲気であること
- ②Nd-Fe-B粉末が共存すること

Table 1 List of fragments detected by MS in emitted gas from spray dried powder and PVA itself. Temperatures at which fragment ion peaks become their maximum are indicated in centigrade.

Sample	Atmosphere	m/z → ions →	Major fragments					
			18 H ₂ O ⁺⁺	60 C ₂ H ₄ O ₂ ⁺⁺	16 CH ₄ ⁺⁺	29 C ₂ H ₅ ⁺⁺	43 C ₃ H ₇ ⁺⁺	91 C ₇ H ₇ ⁺⁺
Spray dried powder	He		118	-	-	238	238	268
Spray dried powder	H ₂		116	-	323	228	232	294
PVA only	He		324	324	-	326	326	424
PVA only	H ₂		332	332	-	335	335	433

a) PVA

b) Side-chain elimination

c) Main-chain fragmentation

d) Radical depolymerization

e) Oxidation of neodymium

Fig.6 Chemical structure and thermal decomposition behavior of PVA as a binder of Nd-Fe-B system spray dried powder.

の二つの条件が必要であることがわかる。メタンの発生機構を考える上で、Nd-Fe-B 粉末が水素化していることがポイントであるように思われるので、この点に着目してPVAの熱分解機構を考察する。

Nd-Fe-B 系原料粉末の主相である Nd₂Fe₁₄B の水素化挙動については多くの研究がある^{8,9)}。Nd₂Fe₁₄B の試料を水素中で昇温すると 220℃で最初の水素吸蔵反応が起こる。ここでは Nd₂Fe₁₄B の格子間に水素原子が侵入して格子定数の増加がお

こるが、結晶構造自体は変化しない。また、一旦吸蔵された水素は 220~400℃の温度域で再び徐々に放出される。

本研究において Nd-Fe-B 系原料粉末の水素吸蔵による重量増加は Fig.2b) から少なくとも 0.14%と見積もられ、これは Nd₂Fe₁₄B の組成式あたり平均1.5個以上の水素原子を吸蔵したことに相当する。同図の DTA 曲線は 230℃で発熱から吸熱に転じているので、これ以上の温度域では Nd-Fe-B 粉末に一旦吸蔵された水素の放出が始まると考えられる。興味深いことに、この 230℃という温度は、m/z=16, 91 のフラグメントの強度が増加を始める温度とまさに一致している。また、Fig.2 の a) と b) で m/z=29, 43 のフラグメントの強度の変化を詳細に比較すると、a) ではこれらのガスの放出が 270℃以上では見られなくなるのに対し、b) では弱まり始めた m/z=29, 43 のガスの放出が 230℃以上で再び盛んになり、350℃付近まで継続していることがわかる。このことから、Nd-Fe-B 粉末からの水素の放出に伴って、メタン、およびより大きな分子量を持つガスの脱離が促進されるものと考えられる。

本研究に用いた PVA の分子式を Fig.6(a) に示す。このような高分子の熱分解では、側鎖である水酸基や酢酸基が脱離しやすく (b)、ついで、主鎖の部分が環化、脱離、あるいは解重合を繰り返して分解していく (c)。発生ガス中に C₂H₅⁺ (m/z=29), C₃H₇⁺ (43), C₇H₇⁺ (91) などが検出されたことは、これらの機構で生成した PVA の分解生成物が系外に放出されていることを示している。また、Nd-Fe-B からの水素の供給のない条件ではメタンの発生量が少ない理由は、Fig.6b) に示すように側鎖が脱離した後の主鎖では炭素原子が一つ置きに二重結合しており、C₂ 級以上の炭化水素が解離しやすいためと推測される。

スプレー造粒粉を水素中で昇温し、Nd-Fe-B 粉末が吸蔵した水素が粉末の表面から徐々に放出されている状態では、放出直後の水素は雰囲気の水素分子と異なり原子状態であるため、やはり粉末表面に付着している分解途中の PVA に含まれるラジカルとすぐさま結合し、ラジカル間の再結合を妨げるはたらきをする。このため、蒸気圧の高い低級の炭化水素が多く生成され、脱バインダーが進行しやすくなると考えられる。また、(d) の反応における生成物の一つはラジカルなので、

水素原子の供給が続く限り全体の反応は連鎖的に進む¹⁰⁾。このようにして、PVA が完全に分解するまで脱バインダーは主としてメタンの放出によって起こると考えられる。

つぎに、側鎖の生成物である水酸基と酢酸基について見ると、これらの側鎖が脱離すると不対電子を持つラジカルになるが、これらのラジカルは非常に反応性が強いので Nd-Fe-B 粉末中のネオジムと結合してしまうと考えられる (Fig. 6e)。その証拠として、スプレー造粒粉の発生ガスでは PVA 単体の発生ガスとは対照的に、炭化水素の発生時に側鎖生成物である H_2O^+ ($m/z=18$) と CH_3COOH^+ (60) の発生が見られないことが挙げられる。特にスプレー造粒粉を水素中で昇温した場合 (Fig. 2a), 230℃ 以上で H_2O^+ (18) の発生が顕著に低減しているが、これは水素を放出した直後の Nd-Fe-B 粉末の表面で酸素を含んだ側鎖ラジカルによる Nd の酸化が促進されることを示唆している。

これまでの推論から得られた PVA の熱分解機構のモデル (Fig. 6) によれば、水素中での脱バインダーが有効である理由や、PVA に含まれる酸素原子が焼結体中に残留する理由をよく説明できる。

5 ま と め

ポリビニルアルコール (PVA) をバインダーとした Nd-Fe-B 系スプレー造粒粉からの発生ガスを示差熱天秤-質量分析計同時測定装置で分析した結果、脱バインダー挙動について以下の結論を得た。

1. 水素中で脱バインダー処理を行うと、Nd-Fe-B 粉末に一旦吸蔵された水素が放出され、PVA から脱離したメチル基と結合し安定なメタンを生成する結果、脱バインダーがスムーズに進行し、焼結体中に残留する炭素の量を低減することができる。
2. PVA を単独で水素中で加熱した場合には 1. の反応は起こらない。

3. 側鎖の脱離によって生成した水酸基と酢酸基は、すぐさまネオジムと反応してこれを酸化させるため、PVA 中の酸素原子はすべて焼結体中に残留する。

水素を用いた脱バインダー処理は、本研究で述べた Nd-Fe-B 系磁石材料以外にも、水素を吸収、放出する金属、あるいは金属間化合物においても有効であると考えられ、今後多くの材料への応用が期待される。

文 献

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: "New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited)", J. Appl. Phys., 55(1984)2083-2087.
- 2) 山下 治, 岸本芳久: "スプレー造粒粉を用いた Nd-Fe-B 焼結磁石の磁気特性", 粉体および粉末冶金, 43(1996)249-255.
- 3) 山下 治, 岸本芳久: "スプレー造粒粉を用いた Nd-Fe-B 焼結磁石の磁気特性 (Ⅱ)", 粉体および粉末冶金, 43(1996)675-681.
- 4) 岸本芳久, 山下 治: "スプレー造粒粉を用いた Nd-Fe-B 焼結磁石の磁気特性 (Ⅲ)", 粉体および粉末冶金, 44(1997)775-780.
- 5) 横田 顕, 山下 治, 中西昭男: "薄肉成形した Nd-Fe-B 系焼結磁石の磁気特性", 日本応用磁気学会誌, 22(1998)365-368.
- 6) 山下 治: "金属射出成形で作製した Nd-Fe-B 磁石の磁気特性", 粉体および粉末冶金, 42(1995)1073-1078.
- 7) 有井 忠, 千田哲也: "示差熱天秤-質量分析計同時測定装置 (TG-DTA/GC-MS) による熱分解の分析法と高分子材料への応用", 理学電機ジャーナル, 25(1994)41-49.
- 8) G. Wiesinger and G. Hilscher: Handbook of Magnetic Materials Vol. 6, K. H. J. Buschow ed., North-Holland, (1991)543.
- 9) J. M. Cadogan and J. M. D. Coey: "Hydrogen absorption and desorption in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ", Appl. Phys. Lett., 48(1986)442-444.
- 10) W. Schnabel: 高分子の劣化, 相馬純吉訳, 裳華房, (1993)24.