研 究

Nd-Fe-B 系 HDDR 磁粉の高保磁力化に及ぼす Co と Dy 量の影響

森 克彦^{☆1}, 五十嵐和則^{☆1}, 中山 亮治^{☆1}, 森本耕一郎^{☆2}^{☆1}三菱マテリアル㈱総合研究所, 〒330-8508 さいたま市北袋町 1-297.^{☆2}三菱マテリアル㈱新潟製作所, 〒950-8640 新潟市小金町 3-1-1.

Effect of Co and Dy Contents on High Coercivity Nd-Fe-B HDDR Powders

Katsuhiko Mori^{☆1}, Kazunori Igarashi^{☆1}, Ryoji Nakayama^{☆1} and Koichiro Morimoto^{☆2}^{☆1}Central Research Institute, Mitsubishi Materials Corp., 1-297 Kitabukuro-cho, Saitama 330-8508.^{☆2}Niigata Plant, Mitsubishi Materials Corp., 3-1-1 Kogane-cho, Niigata 950-8640.

Received September 13, 2002

SYNOPSIS

$\text{Nd}_{12.6-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{6.1}\text{Co}_y\text{B}_{6.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ ($x=0.3-1.9$, $y=5.8-18.3$) alloys were processed by improved HDDR process with intermediate argon treatment and desorption under constant H_2 pressure to increase remanence and coercivity, respectively. In this study, we investigated effect of Co and Dy contents on the magnetic properties of the HDDR powders. By the improved process, remanence of HDDR powders containing 0.3 at.% Dy and 12 to 16 at.% Co is increased to a maximum of 0.96 T, and coercivity of them containing 0.9 to 1.6 at.% Dy and 5.8 at.% Co is increased to the maximum of 1570 kA/m. Undecomposed $(\text{Nd,Dy})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ phase remains in HDDR powders including Dy above the critical content expressed by the line drawn from 0.6 at.% Dy and 18.3 at.% Co to 1.9 at.% Dy and 7.8 at.% Co. The magnetic properties of the bonded magnets with density of 6.2 Mg/m³ made from the $\text{Nd}_{12.0}\text{Dy}_{0.6}\text{Fe}_{6.1}\text{Co}_{5.8}\text{B}_{6.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ anisotropic HDDR powder are as follows: $B_r=0.87$ T, $H_{ci}=1530$ kA/m and $(BH)_{\max}=137$ kJ/m³. Its temperature coefficient of remanence is -0.11 %/°C and of coercivity is -0.43 %/°C.

KEY WORDS

hydrogenation-decomposition-desorption-recombination (HDDR) process, Nd-Fe-B magnet powder, magnetic anisotropy, coercivity, composition dependence

1 緒 言

Nd-Fe-B 系合金に対して水素化相分解・脱水素再結合 (Hydrogen-Decomposition-Desorption-Recombination, 以下 HDDR と記す) 処理を行うことで高保磁力磁石粉末が得られ¹⁾, この処理を Co および少量の Zr, Ga を成分添加した合金に適用することで, 磁化容易軸が揃った異方性磁石粉末を作製できることが知られている²⁾. この HDDR 処理における異方化機構を明らかにする研究も盛んに行われ, これまで様々な知見が得られている³⁻⁵⁾.

著者らは以前, 異方性磁粉が得られる, いわゆる通常 HDDR 処理²⁾を検討し, 水素化相分解終了後, 脱水素再結合の前に Ar 雰囲気中に置換して熱処理する中間 Ar 処理を行うことにより得られる磁粉の高異方化を実現し, 残留磁束密度 $B_r=1.06$ T および最大エネルギー積 $(BH)_{\max}=193$ kJ/m³ の圧縮成形ボンド磁石が得られることを報告した⁴⁾. また, 脱水素時に 4 kPa 程度の一定圧力に保持して水素を抜く定圧脱水素処理により, B_r ,

および $(BH)_{\max}$ をほとんど低下させることなく, 高保磁力化に有効と考えられる Dy 置換の有無によらず保磁力を 1270 kA/m 以上に高めた磁粉を得ることが可能となった⁶⁾.

しかし工業的には, 耐熱性向上のためにさらに高保磁力の粉末が求められており, その実現のためには組成の改良が不可欠と考えられる. 本研究では, 高保磁力の異方性磁石粉末を得ることを目的に, 磁粉の保磁力と異方性化の発現に影響する主要添加元素 Dy と Co を変量した合金について前述の中間 Ar 処理と定圧脱水素処理を加えた改良 HDDR 処理を行い, 磁気特性の組成依存性を明らかにした.

2 試料および実験方法

純度 98 mass% 以上の Nd および Dy, 99 mass% 以上の Zr, 99.9 mass% 以上の Fe, Co, B および Ga を用い, Ar 雰囲気中のプラズマ・アーク溶解により $\text{Nd}_{12.6-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{6.1}\text{Co}_y\text{B}_{6.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ (ここで数値は以降を含め原子百分率, $x=0.3-1.9$; $y=5.8-18.3$) 組成

合金を作製した。この合金に Ar 雰囲気中 1120°C で 20h の均質化焼鈍を施した後、既報⁹⁾の改良 HDDR 処理を行った。その処理パターンを Fig.1 に示す。100 kPa の水素中で室温から 850°C まで昇温し、180 min 等温保持の水素化・相分解処理を行い、次いで同一温度にて炉内を Ar 雰囲気に切り替えて 4 min 保持した。この処理の後、真空引きによる脱水素処理を 4 kPa の一定圧力で 60 min 保持し、続いてバルブを全開にして 13 Pa まで強制脱気する 2 段階の処理で行い、その後合金を Ar 気流中で急冷し、粉碎して 425 μm 以下の磁石粉末を得た。この磁石粉末に 2.5 mass% のエポキシ樹脂を混合し、1830 kA/m の磁場中で 600 MPa の圧力を印加して成形し、熱硬化して磁石粉末評価用のボンド磁石を得た。磁石の磁気特性は 5600 kA/m のパルス磁界で着磁後、B-H トレーサで測定した。処理合金の相状態は X 線回折 (XRD) および圧力 0.1 MPa の水素雰囲気中での示差熱分析 (DTA)、粉末破断面の状態は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて調べた。磁石粉末の磁気特性は、 $\phi 7 \times 5 \text{ mm}$ のホルダーを用いて、1840 kA/m の磁界中で配向させた粉末をパラフィンワックスで固定した試料を用い、5600 kA/m のパルス磁界で着磁した後、振動試料型磁力計 (VSM) により測定した。反磁界の補正は、磁石粉末と同一粒度の Ni 粉末を用いて行った。

3 結果および考察

Nd-Fe-B 系焼結磁石では、保磁力向上のために Nd の一部を Dy で置換する方法が一般的に用いられており^{7,8)}、HDDR 磁粉においても Dy 置換による保磁力の向上が報告されている⁹⁾。既報⁹⁾では、Dy 置換組成に改良 HDDR 処理を行うと磁粉の異方性を低下させることなく保磁力を高められることを報告した。そこで Dy 置換量増加による保磁力への効果を改良 HDDR 処理について調べるため、Co 量を異方性磁粉が得られる 16 at.% に固定し、Dy 量を 0 ~ 1.6 at.% まで変量した合金を HDDR 処理して得られた磁粉のボンド磁石の磁気特性を調査した。各

Fig.1 Schematic treatment pattern of the HDDR process.

Dy 置換量におけるボンド磁石の J-H 曲線を Fig.2 に、Dy 置換量に対するボンド磁石の B_r , H_{ci} および $(BH)_{\max}$ の変化を Fig.3 に示す。Dy が 0 ~ 0.6 at.% まで増加すると保磁力は 1200 kA/m から 1240 kA/m へと少しずつ増大し、一方残留磁束密度は 0.99 T から 0.93 T へと低下した。しかし、Dy 量が 0.9 at.% では J-H ループの第 2 象限の角形が低下し、保磁力 1150 kA/m、残留磁束密度 0.90 T と共に低下した。Dy = 1.3 at.% のときは H_{ci} = 88 kA/m、

Fig.2 J-H loops of the bonded magnets made from $\text{Nd}_{12.6-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{\text{bal}}, \text{Co}_{16}\text{B}_{6.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ HDDR powders.

Fig.3 Magnetic properties of bonded magnets made from $\text{Nd}_{12.6-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{\text{bal}}, \text{Co}_{16}\text{B}_{6.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ HDDR powders.

$B_r = 0.53 \text{ T}$ となり, $\text{Dy} = 1.6 \text{ at.}\%$ では $H_{CI} = 24 \text{ kA/m}$, $B_r = 0.28 \text{ T}$ と保磁力がほとんど発現しなかった. この Dy 量のある量以上に増加すると保磁力が発現しなくなる傾向は, 著者ら⁹⁾ が $\text{Nd}_{12.6-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{62.6}\text{Co}_{17.4}\text{B}_{7.0}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ ($x = 0 \sim 2.6 \text{ at.}\%$) 組成合金において通常 HDDR 処理により得られた傾向と一致する. ただし, 本研究で得られたボンド磁石の磁気特性は, $\text{Dy} = 0 \sim 0.6 \text{ at.}\%$ の組成範囲において保磁力で約 150 kA/m , B_r で約 0.1 T , $(BH)_{\max}$ で約 35 kJ/m^3 大きな値となっており, これは改良 HDDR 処理による磁気特性改善効果によるものと考えられる.

ここで $\text{Dy} = 0.9 \text{ at.}\%$ 以上の組成において角形および保磁力が低下した原因を調べるため, まず粉末破断面の状態の SEM 観察を行った. Fig. 4 に $\text{Dy} = 1.6 \text{ at.}\%$ 粉末の破断面の SEM 像を示す. 写真 (b) は写真 (a) の視野中央部を拡大して撮影したもので, 粒径 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ の粗大な粒子の間に, 粒径 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度の微細な粒子が存在していることが分かる. また, 同じ $\text{Dy} = 1.6 \text{ at.}\%$ の粉末の相状態を X 線回折により調べた. その X 線回折図形を Fig. 5 に示す. この図形からは $(\text{Nd,Dy})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ 相の回折ピークのみが見られることからほぼ $(\text{Nd,Dy})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ 単相であることが分かる.

Fig. 6 は水素化・相分解後の相の状態を調べるため, Dy 量を $0 \sim 1.6 \text{ at.}\%$ まで変量した合金を 100 kPa の水素中で $850^\circ\text{C} \times 180 \text{ min}$ 等温保持後, 脱水素を行わずに Ar 気流中で急冷して反応を停止させた試料の X 線回折図形である. $\text{Dy} = 0.6 \text{ at.}\%$ までは $(\text{Nd,Dy})\text{H}_2$, $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ および $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$ の 3 相の回折ピー

クが見られ, 完全に分解していることが分かる. しかし, $\text{Dy} = 0.9 \text{ at.}\%$ では 3 相の他に弱い $(\text{Nd,Dy})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ 相の回折ピークが見られ, $\text{Dy} = 1.3 \text{ at.}\%$, $1.6 \text{ at.}\%$ と Dy 量が増加すると共に

Fig. 5 Powder X-Ray diffraction (XRD) pattern of $\text{Nd}_{11.0}\text{Dy}_{1.6}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{16}\text{B}_{6.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ HDDR powders.

Fig. 6 XRD patterns of $\text{Nd}_{12.6-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{16}\text{B}_{6.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ hydrogenated and decomposed powders.

Fig. 4 Scanning electron micrograph of the fractured surface of $\text{Nd}_{11.0}\text{Dy}_{1.6}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{16}\text{B}_{6.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ HDDR powders.

(Nd,Dy)₂(Fe,Co)₁₄B 相の回折ピークの強度は強くなり、逆に (Nd,Dy)H₂, α-(Fe,Co) および (Fe,Co)₂B 相の回折ピークの強度は小さくなっている。

著者らは前述の Nd_{12.6-x}Dy_xFe_{62.6}Co_{17.4}B_{7.0}Zr_{0.1}Ga_{0.3} (x=0~2.6at.%) 組成合金にて Dy=1.3, 2.6 at.% の場合、HD 処理後急冷した試料には相分解を起こしていない粗大な (Nd,Dy)₂(Fe,Co)₁₄B 相が存在することを報告した。本研究において、Fig.2 および Fig.3 の合金組成は前述の組成とおおよそ同じ組成であることから、保磁力の低下した Dy=0.9~1.9 at.% の組成域では同様に未分解の (Nd,Dy)₂(Fe,Co)₁₄B 相が存在していると考えられる。したがって、Fig.4 で観察された粗大粒子は未分解の (Nd,Dy)₂(Fe,Co)₁₄B 相に相当し、粗大粒子の間に見られる微細粒子は、Fig.5 と Fig.6 の結果から HDDR 反応後の再結合粒子に相当すると考えられる。

また、Dy=0.3~1.3 at.% 組成合金の室温~融点間の水素との反応を調べるため、水素雰囲気中で DTA を行った。Fig.7 にその DTA 曲線を示す。200 °C 付近の発熱ピークは (Nd,Dy)₂(Fe,Co)₁₄B 相を保った状態での水素吸収に対応し、700~800 °C 付近の発熱ピークは (Nd,Dy)₂(Fe,Co)₁₄B 相から (Nd,Dy)H₂, α-(Fe,Co) および (Fe,Co)₂B 相への相分解に対応している。また、

Fig.7 Differential thermal analysis (DTA) curves of Nd_{12.6-x}Dy_xFe_{bal.}Co₁₆B_{6.2}Zr_{0.1}Ga_{0.3} alloys heated in 100 kPa hydrogen atmosphere.

850~1050 °C 付近の大きな吸熱ピークは (Nd,Dy)H₂, α-(Fe,Co) および (Fe,Co)₂B 相から (Nd,Dy)₂(Fe,Co)₁₄B 相への水素の放出を伴う再結合反応に対応している。相分解の発熱ピークの強度は Dy 量の増加と共に小さくなり、Dy=1.3 at.% ではほとんど検出されず、相分解反応が起こりにくくなっていると考えられる。Fig.6 と Fig.7 の結果から、Dy 量が増加すると、850 °C、100 kPa の等温保持では相分解されずに残留する (Nd,Dy)₂(Fe,Co)₁₄B 相が多くなると考えられる。従って、Fig.2 および Fig.3 での Dy=0.9 at.% 以上の合金で HDDR 後の粉末の保磁力が低下した原因は、未分解の (Nd,Dy)₂(Fe,Co)₁₄B 相が残留するため、Dy 量の増加と共に未分解相の残留が多くなり、保磁力が低下すると考えられる。

次に、主要元素である Co の置換量が少ない方が保磁力は増大するという報告があることから⁹⁾、Co を 5.8~18.3 at.% まで変量し、さらに各 Co 量において Dy 量を 0.3~1.9 at.% まで変量した合金について同じ条件で改良 HDDR 処理を行い、得られた磁粉のボンド磁石の磁気特性を調べた。Fig.8 は Nd_{12.6-x}Dy_xFe_{bal.}Co_yB_{6.2}Zr_{0.1}Ga_{0.3} 中の Dy および Co 量に対する (a) 等残留磁束密度線 (等 B_r 線)、および (b) 等保磁力線 (等 H_{ci} 線) を示した図で、○印の組成の合金を改良 HDDR 処理して得られる磁粉のボンド磁石の B_r および H_{ci} から、値が等しくなる点を推定して結ぶことにより作成した。調査した Dy=0.3~1.9 at.% 範囲においては、Co 量を 18.3~5.8 at.% と減量すると H_{ci} は 1500 kA/m 以上に増大し、Co 減量による保磁力の向上効果が見られ、Dy=1.6 at.%・Co=5.8 at.% で最大値 1570 kA/m が得られた。この時 B_r=0.67 T であった。一方、B_r は Dy 量増加と共に低下傾向にあり、例えば Co=5.8 at.% のときに Dy 量増加によって B_r が 0.88~0.65 T まで低下した。B_r について見ると、Dy=0.3 at.% のときに Co=12~16 at.% で B_r=0.95~0.96 T となり、Dy=0.3 at.%・Co=16 at.% で最大値 0.96 T が得られた。この時 H_{ci}=1220 kA/m であった。また、Fig.6 で示した Co=16 at.% において Dy=0.9 at.% 以上で見られた未分解相の存在に起因する減磁曲線の角形の低下は、Co=18.3, 12.0 および 8.7 at.% のそれぞれにおいて Dy=0.9 at.%, 1.3 at.% および 1.9 at.% と Co 量の減少と共に Dy 量の多い組成で見られる。この減磁曲線の形状と磁気特性の変化から、改良 HDDR 処理後の未分解相は等 B_r 線図中に Dy=0.6 at.%・Co=18.3 at.%~Dy=1.9 at.%・Co=7.8 at.% を結ぶ破線で示した組成よりも高 Dy 側の組成域で存在すると推定される。この領域では B_r が大きく低下し、値が不連続的に変化するため、等 B_r 線を不連続とした。これらのことから、改良 HDDR 処理にて調査した範囲では、B_r に関しては Dy=0.3 at.%・Co=12~16 at.% 組成で最大 (0.96 T) に、H_{ci} に関しては Dy=0.9~1.6 at.%・Co=5.8 at.% で最大 (1570 kA/m) となることが明らかとなった。

この等 B_r 線図および等 H_{ci} 線図の組成範囲で得られた結果から、高保磁力の異方性磁粉組成として Dy=0.6 at.%・Co=5.8 at.% を選定した。本組成磁粉と最高保磁力が得られた組成磁粉のボンド磁石特性を Table 1 に示す。

Fig.9 に Nd_{12.0}Dy_{0.6}Fe_{bal.}Co_{5.8}B_{6.2}Zr_{0.1}Ga_{0.3} 組成合金について改良 HDDR 処理条件の適正化により得られた磁粉の減磁曲線お

よび磁気特性を示す。磁粉で $(BH)_{\max}=237\text{ kJ/m}^3$ の特性が得られた。この磁粉を用いて、作製条件を適正化したボンド磁石の磁気特性を Table 1 に合わせて示す。密度を 6.2 Mg/m^3 まで

Fig.8 (a) Equivalent remanence and (b) equivalent coercivity line diagrams of bonded magnets as function of Dy and Co content of the $\text{Nd}_{12.6-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{5.8}\text{B}_{6.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ HDDR powders.

Table 1 Magnetic properties and densities of the bonded magnets of the $\text{Nd}_{12.6-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{5.8}\text{B}_{6.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ ($x=0.6, 1.6$) HDDR powder.

Contents		D [Mg/m ³]	B_r [T]	H_{cJ} [kA/m]	$(BH)_{\max}$ [kJ/m ³]
Dy [at.%]	Co [at.%]				
1.6	5.8	6.0	0.65	1570	76
0.6	5.8	6.0	0.80	1540	116
		6.2	0.87	1530	137

向上させることにより、ボンド磁石で $B_r=0.87\text{ T}$, $H_{cJ}=1530\text{ kA/m}$, $(BH)_{\max}=137\text{ kJ/m}^3$ の磁気特性が得られた。Dy 置換による異方性磁粉の高保磁力化は、三嶋ら¹⁰⁾が $\text{Dy}=1.0\text{ at.}\% \cdot \text{Co}=20\text{ at.}\%$ 組成において 0.4 MPa の高圧処理で、 $H_{cJ}=1160\text{ kA/m}$, $(BH)_{\max}=120\text{ kJ/m}^3$ の磁粉を得たと報告しており、Hirosawa ら¹¹⁾は $\text{Dy}=0.6\text{ at.}\% \cdot \text{Co}=16\text{ at.}\%$ 組成の 0.2 MPa 処理で、ボンド磁石で $B_r=0.85\text{ T}$, $H_{cJ}=1280\text{ kA/m}$, $(BH)_{\max}=127\text{ kJ/m}^3$ の特性を得ている。また、Hamada ら¹²⁾は $\text{Dy}=1\text{ at.}\% \cdot \text{Co}=0\text{ at.}\%$ 組成の 0.06 MPa 処理で、磁粉で $B_r=0.82\text{ T}$, $H_{cJ}=1400\text{ kA/m}$, $(BH)_{\max}=150\text{ kJ/m}^3$ の特性を得ており、このように圧力変更により高 B_r 化と高保磁力化を両立する試みが行われてきた。一方、著者ら⁴⁾は $\text{Dy}=0.6\text{ at.}\% \cdot \text{Co}=8.7\text{ at.}\%$ 組成における常圧 (0.1 MPa) 処理で中間 Ar 処理を加えることで、高圧・低圧の圧力変更を加えずとも、ボンド磁石で $B_r=0.86\text{ T}$, $H_{cJ}=1420\text{ kA/m}$, $(BH)_{\max}=133\text{ kJ/m}^3$ の特性を得ている。そして本研究では $\text{Dy}=0.6\text{ at.}\% \cdot \text{Co}=5.8\text{ at.}\%$ において、中間 Ar 処理に加えて低圧脱水素処理を行うことで、 H_{cJ} と B_r の更なる向上が可能であることが明らかになった。

また、Table 2 に示すように $\text{Nd}_{12.0}\text{Dy}_{0.6}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{5.8}\text{B}_{6.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ 組成磁粉のボンド磁石について VSM を用いて測定した温度係数は、 $20 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲において B_r の温度係数 $\alpha B_r = -0.11\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, H_{cJ} の温度係数 $\alpha H_{cJ} = -0.43\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ となった。

$\text{Nd}_{12.0}\text{Dy}_{0.6}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{5.8}\text{B}_{6.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ 組成磁粉の長期安定性を調べるため、パーミアンス係数 $P_c=3$ のボンド磁石を 100°C および 120°C の恒温槽中に所定時間保持してフラックスメータで

Fig.9 Demagnetization curve and its magnetic properties of the $\text{Nd}_{12.0}\text{Dy}_{0.6}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{5.8}\text{B}_{6.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ HDDR powder.

Table 2 Thermal magnetic properties of the $\text{Nd}_{12.0}\text{Dy}_{0.6}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{5.8}\text{B}_{6.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ HDDR powder.

Coefficient	Range ($20^\circ\text{C} \sim$)		
	50°C	100°C	150°C
αB_r ($^\circ\text{C}^{-1}$)	-0.08	-0.10	-0.11
αH_{cJ} ($^\circ\text{C}^{-1}$)	-0.49	-0.46	-0.43

Fig.10 Normalized flux change of the bonded magnets of the $\text{Nd}_{12.0}\text{Dy}_{0.6}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{5.8}\text{B}_{6.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ (●) and the $\text{Nd}_{12.6}\text{Dy}_{0.6}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{17.4}\text{B}_{6.5}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ (■) HDDR powders.

磁束を測定して求めた磁束の変化率を Fig.10 に●印で示す。なお、比較材として $H_{\text{CI}} = 1010 \text{ kA/m}$, $B_r = 1.33 \text{ T}$, $(BH)_{\text{max}} = 296 \text{ kJ/m}^3$ の $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{17.4}\text{B}_{6.5}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ 従来組成磁粉についても同様の測定を行った結果を■印で示してある。1時間～1000時間の磁束の変化率は 100°C で -10.9% , 120°C で -16.7% と従来材の -16.4% (100°C) および -29.5% (120°C) と比較して長期安定性の改善効果が見られた。また、 $\text{Nd}_{12.0}\text{Dy}_{0.6}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{5.8}\text{B}_{6.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ 磁粉の永久減磁率は 100°C で 7.7% , 120°C で 11.2% と従来材の 9.3% (100°C) および 14.7% (120°C) に対する向上が見られた。

4 ま と め

$\text{Nd}_{12.6-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_y\text{B}_{6.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ ($x = 0.3 - 1.9$; $y = 5.8 - 18.3$) 組成合金について高保磁力・高異方化のために中間Ar処理および定圧脱水素処理を加えた改良HDDR処理を行い、磁気特性のCoとDyへの組成依存性を明らかにした。結果を要約すると次の通りである。

- (1) 改良HDDR処理により、 B_r は $\text{Dy} = 0.3 \text{ at.}\% \cdot \text{Co} = 12 \sim 16 \text{ at.}\%$ 組成で最大 (0.96 T) に、 H_{CI} は $\text{Dy} = 0.9 \sim 1.6 \text{ at.}\% \cdot \text{Co} = 5.8 \text{ at.}\%$ で最大 (1570 kA/m) となる。また、 $\text{Dy} = 0.6 \text{ at.}\% \cdot \text{Co} = 18.3 \text{ at.}\% \sim \text{Dy} = 1.9 \text{ at.}\% \cdot \text{Co} = 7.8 \text{ at.}\%$ を結ぶ曲線より高Dy側の組成域では未分解相が存在する。
- (2) 高保磁力が得られた $\text{Nd}_{12.0}\text{Dy}_{0.6}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{5.8}\text{B}_{6.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}$ 組成異方性磁粉から、ボンド磁石で $B_r = 0.87 \text{ T}$, $H_{\text{CI}} = 1530 \text{ kA/m}$, $(BH)_{\text{max}} = 137 \text{ kJ/m}^3$ の磁気特性が得られた。その $20 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度係数は、 $\alpha B_r = -0.11 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha H_{\text{CI}} = -0.43 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ であった。

文 献

- 1) T.Takeshita and R.Nakayama: "Magnetic Properties and Microstructures of the Nd-Fe-B Magnet Powders Produced by HDDR Process-(IV)", Proceedings of the 12th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, The Univ. of Australia ed., Canberra, Australia, (1992)670-681.
- 2) R.Nakayama and T.Takeshita: "Nd-Fe-B Anisotropic Magnet Powders Produced by HDDR Process", J. Alloy and Compound, 193(1993)259-261.
- 3) H.Nakamura, K.Kato, D.Book, S.Sugimoto, M.Okada and M.Homma: "A Thermodynamic Study of the HDDR Conditions Necessary for Anisotropic Nd-Fe-B Powders", Proceedings of the 15th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Dresden, Germany, (1998)507-516.
- 4) K.Morimoto, R.Nakayama, K.Mori, K.Igarashi and Y.Ishii: "Anisotropic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based Magnet Powder with High Remanence Produced by Modified HDDR Process", IEEE Trans. Magn., 35(1999)3253-3255.
- 5) T.Tomida, N.Sato, K.Hanafusa, H.Tomizawa and S.Hirosawa: "Intermediate Hydrogenation phase in the Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination Process of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based anisotropic magnets", Acta mater., 47(1999)875-885.
- 6) 五十嵐和則, 森克彦, 森本耕一郎, 中山亮治: "HDDR処理法によるNd-Fe-B系高保磁力粉末の作製", 粉体粉末冶金協会平成11年度秋季大会講演概要集, (1999)131.
- 7) M.Sagawa, S.Fujimura, H.Yamamoto, Y.Matsuura and K.Hiraga: "Permanent Magnet Materials based on the Rare Earth-Iron-Boron Tetragonal compounds", IEEE Trans. Magn., 20(1984)1584-1589.
- 8) M.Sagawa, S.Hirosawa, K.Tokuhara, H.Yamamoto, S.Fujimura, Y.Tsubokawa and RShimizu: "Dependence of Coercivity on the Anisotropy Field in the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Type Sintered Magnets", J. Appl. Phys., 61(1987)3559-3561.
- 9) 中山亮治, 石井義成, 森本耕一郎: "水素化相分解・脱水素再結合処理により作製した(Nd,Dy)-Fe-Co-B系異方性磁石粉末の磁気特性", 日本応用磁気学会誌, 22(1998)361-364.
- 10) 三嶋千里, 御手洗浩成, 本蔵義信: "HDDR法によるNd系異方性磁粉の磁気特性に及ぼすDyの影響(第3報)", 第20回日本応用磁気学会学術講演概要集, (1996)85.
- 11) S.Hirosawa, M.Uehara, S.Mino, N.Ishigaki and T.Tomida: "New Aspects of Nd-Fe-B-based Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination Powders and Anisotropic Bonded Magnets Made from Them: Microstructure and Magnetic Properties", J. Appl. Phys., 81(1997)4821-4826.
- 12) N.Hamada, C.Mishima, H.Mitarai and Y.Honkura: "Enhancement of Heat Resistance of Nd-Fe-B Anisotropic Magnet by Addition in HDDR Process", Proceedings of the 16th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Sendai, Japan, (2000)813-819.