研 究

希土類磁石スクラップの磁性材料としてのリサイクル

町田 憲一, 伊東 正浩, 舩田 雅裕, 小嶋 清司

大阪大学先端科学技術共同研究センター, 〒565-0871 吹田市山田丘2-1.

Recycling of Rare Earth Magnet Scraps as Magnetic Materials

Ken-ichi Machida, Masahiro Itoh, Masahiro Masuda and Seiji Kojima

Collaborative Research Center for Advanced Science and Technology, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565-0871.

Received September 12, 2003

SYNOPSIS

Some nickel coated Nd-Fe-B sintered magnet scraps were recycled as the starting materials for isotropic bonded magnets by using the melt-spinning method. Good magnetic properties ($B_r = \sim 0.74$ T, $H_{cj} = \sim 0.94$ MA/m, and $(BH)_{max} = \sim 86.5$ kJ/m³) were obtained when the amorphous-like samples prepared at the roll surface velocity of 25 m/s were annealed at 973 K for 3 min in Ar. The magnetic properties were still improved by adding iron metal to the starting material scraps due to the further increase in the intrinsic magnetization of recycled samples. The magnetic properties of bonded magnets prepared from the above powders at 1 GPa were $B_r = \sim 0.69$ T, $H_{cj} = \sim 0.81$ MA/m, and $(BH)_{max} = \sim 73.8$ kJ/m³, which were nearly similar to those of the bonded magnet prepared from the commercially available powder with the magnetic properties of $B_r = \sim 0.73$ T, $H_{cj} = \sim 0.79$ MA/m, and $(BH)_{max} = \sim 85.9$ kJ/m³. Moreover, the nano-composite powders were prepared by hydrogenation disproportionation and subsequent oxidation of the slugs, which were generated during the recycling process by the melt-spinning. The resultant composite materials showed good absorption properties for the electromagnetic waves in 5 ~ 15 GHz range.

KEY WORDS

Nd-Fe-B sintered magnet scrap, Recycling, Isotropic Nd-Fe-B bonded magnet, Melt-spinning method, Electromagnetic wave absorber

1 緒 言

Sm-Co系, Nd-Fe-B系に代表される希土類永久磁石は, 従来のフェライト, アルニコ磁石などに比較して格段に優れた磁石特性を有することから, それら自体の価格が高いものの小型・高性能・高機能化を必要とされる近年の電子, 電気機器に多岐にわたり搭載されている。特に, Nd-Fe-B系希土類焼結磁石は1984年に開発されて以来, その世界最高の磁気特性および優れた耐久性から, 現在でもHDD用のボイスコイルモータ, MRI(磁気共鳴画像診断)の磁場発生装置などに利用されているのみならず, 将来的には電気自動車用のモータ等としてその応用範囲が益々拡大することが予想される¹⁻³⁾。このような背景から, 近年, 希土類永久磁石の生産量および売上高はともに増加の傾向にある。しかしながら, 希土類永久磁石には資源的に希少な希土類金属が含まれており, これら希土類元素の産出地が中国, 旧ソ連, アメリカの3ヶ国に

偏在している⁴⁾。以上の背景から, 希土類資源に乏しい我が国では, 希土類焼結磁石の製造過程で発生する切削屑等(磁石原料重量の30%を占める)のスクラップを効率良く再生する手法の開発が必要であるだけでなく⁴⁾, 将来的には, 市中に大量に出回った電子機器等から回収が予想される希土類磁石スクラップについても再利用プロセスの確立が必要であると考えられる。上記の研磨屑スクラップは粒径約3 μ mの微粉末であり, 加工時に著しく酸化を受けている。我々はこれまで, この研磨屑スクラップに対し, Ca金属を用いた還元拡散法によりNd-Fe-B主相を回復し, この粉末から液体超急冷法を利用することで等方性のボンド磁石を再生できることを見出している⁵⁾。また, 他の方法として, 杉本らの報告している不均化反応を用いることで上記研磨屑スクラップから鉄-ホウ化鉄-希土類酸化物ナノコンポジットを作製し⁶⁾, これが4~8 GHzの電磁波に対し優れた特性を有する電波吸収材となるこ

とも確認している⁷⁾。

本研究では、前述した廃棄電子機器より回収される希土類永久磁石(Ni被覆付きNd-Fe-B系焼結磁石)について、液体超急冷法による等方性ボンド磁石としての再生を検討した。また、超急冷法による再生プロセスでは、試料溶融時の熔融金属と石英管との反応のためにスラグが発生を伴う。上記プロセスの、焼結磁石スクラップに対する再生粉末の歩留まりは重量にして60~75%であり、25~40%は不可避免的にスラグとなる。発生したスラグの酸素含有量は分析の結果から5.3 wt%であり、このような酸素含有量の多い低品位スクラップは、採算に合うプロセスで磁石として再生することは困難である。そこで、超急冷時に発生するスラグに対して上記の水素化不均化および酸化反応により鉄-ホウ化鉄-希土類酸化物ナノコンポジットを作製し、電磁波障害等の問題からその需要が伸長傾向にあるGHz帯域用の電波吸収材料としての再利用についても検討した。

2 実験方法

廃棄電子機器より回収されるNd-Fe-B系焼結磁石のスクラップとして、最も使用ケースの多いボイスコイルモータ用の磁石(Ni被膜付き)を選択した。これを $\phi 0.5$ mmの細孔を持つ石英製ノズルに入れ、60 kPaの圧力下で高周波溶解した後、単ロール式急冷装置を用いて急冷凝固した。急冷条件はロール周速度5~25 m/sとし、速度を変化させることで結晶化度の異なる薄片を得た。超急冷によりアモルファス様となった試料についてはAr中、973 Kで3分間アニール処理を施した。上記の金属薄片を粉砕後、各粉末の成分組成と構造をICP、XRDによりそれぞれ調べるとともに、試料振動型磁力計により磁気特性を評価した。さらに、これらの粉末に2.5 wt.%のエポキシ樹脂を添加混合したものを1 GPaで圧縮成形後、393 Kで樹脂を硬化させることでボンド磁石とし、上記と同様に試料振動型磁力計により磁気特性を評価した。

一方、電波吸収材料の作製および評価は以下に従い行なった。超急冷時に残留したスラグを石英管より回収し、これを粉砕したのち、H₂中、1073 Kで3時間、その後大気中、573 Kで3時間加熱処理をすることでFe/Fe₃B/Nd₂O₃ ナノ複合体粉末とした。さらに、これに25 wt.%のエポキシ樹脂を添加後、393 Kで30分、引き続き453 Kで30分加熱し硬化することで成形体とした後、外径7 mm・内径3 mmのリング状の試料に加工した。この試料についてネットワークアナライザにより同軸導波管Sパラメータ法を用いて0.05~20 GHz領域の電磁波吸収特性を調べた。

3 結果と考察

3.1 等方性希土類ボンド磁石としての再生

Nd-Fe-B系焼結磁石スクラップから超急冷装置を用いてロール周速度5, 10, 15, 20, 25 m/sで急冷薄片を作製した。急冷薄片の厚さは、周速度5, 10, 15, 20, 25 m/sでそれぞれ82, 47, 37, 32, 29 μ mであり、ロール周速度(急冷速度)の増加にとも

ない、試料厚さは減少した。各ロール周速度で作製した試料のXRDパターンをFig.1に示す。周速度5~15 m/sで得られた試料からはNd₂Fe₁₄B型化合物の回折パターンのみが観察され、Ni金属に帰属される回折ピークが観測されなかったことから、被覆層であるNi金属(全重量の約2 wt.%, Table 1参照)がNd₂Fe₁₄B系化合物内に固溶していることがわかった。また、周速度の増大に伴い回折ピーク強度の低下および半値幅の増加が認められたことから、冷却速度の増大により金属薄片の一次組織は微細化することがわかる。周速度20 m/s以上で作製した試料では金属組織がさらに微細化されたためにアモルファス様の状態となることが確認された。

Fig.2,3に各周速度で作製した試料の残留磁化(B_r)、保磁力(H_c)、最大エネルギー積($(BH)_{max}$)を示す。周速度15 m/sで作製した試料において良好な磁気特性を示すことが確認された。これは低周速度側(5または10 m/s)では急冷速度が遅いため金属組織が大きくなり、多磁区構造となることで保磁力が低下したこと、また高周速度側(20または25 m/s)では主相であるNd₂Fe₁₄B相がアモルファス相であるために保磁力が発生しなかったためと考えられる。また、これらの試料に見られる低い残留磁化の値は、上記の低保磁力によるものである。このように磁気特性には金属組織の微細構造が非常に大きく寄与することから、急冷法のみでは均一な微細構造を得ることは困難であると考え、高周速度で得られたアモルファス状試料をアニール処理することで微細組織の制御を行った。アニール処理条件を最適化した結果、Ar中、973 Kで3分間の処理で最高の磁気特性($B_r=0.74$ T, $H_c=0.94$ MA/m, $(BH)_{max}=86.5$ kJ/m³)が得られた。この磁気特性は、市販のNd-Fe-B系等方性磁性粉末の $B_r=0.84$ T, $H_c=0.84$ MA/m, $(BH)_{max}=112$ kJ/m³と

Fig.1 XRD patterns for the recycled Nd-Fe-B powders prepared by the several roll surface velocity of quenching single roll.

Table 1 Analytical compositions of the recycled magnet powder and the Nd-Fe-B sintered magnet scrap.

Sample	Nd	Dy	Pr	Co	Ni	Fe	B	C	O
	(wt. %)								
Recycles magnetic powder	25.9	0.13	0.33	0.47	2.07	68.9	0.97	0.05	0.06
Sintered Nd-Fe-B magnet scrap	29.4	0.13	0.38	0.42	2.32	65.2	0.91	0.04	0.42

Fig.2 Dependence of the roll surface velocity to the magnetic properties of recycled magnetic powder for remanence (B_r) and coercivity (H_{cj}). Fig.3 Dependence of the roll surface velocity to the magnetic properties of recycled magnetic powder for $(BH)_{max}$.

比べ、磁化 B_r と最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ の各値は若干低いものの高い保磁力 H_{cj} を有することがわかった。

希土類焼結磁石スクラップとこれから再生した磁性粉末の組成分析の結果をTable 1に示す。再生した磁性粉ではNd含有量の減少とこれに伴うFe量の増加、および酸素の大幅な減少が認められた。この原因は主として、高温熔融時において希土類成分が反応容器である石英管と優先的に反応し消費されることからFeリッチな組成となるためであり、一方、焼結磁石に含まれていた酸素の大部分は熔融時に氧化物スラグとなり管上部や壁に残存することで、石英管細孔から出湯する合金中の酸素量が減少したことが考えられる。しかしながら、再生した磁性粉では、磁化の発現に必要な鉄の含有量が市販品に比べ少ないことから、その残留磁束密度の値は依然として低いものである。そこで、再生磁性粉の残留磁束密度値の向上を意図して、Fe金属を原料スクラップに対し1wt.%添加し試料の作製を試みた。その結果、 $B_r=0.78$ T, $H_{cj}=0.84$ MA/m, $(BH)_{max}=96.5$ kJ/m³の磁気特性が得られ、残留磁束密度の向上

から無添加の試料に比べより高い $(BH)_{max}$ を有する再生粉を得ることができた。ここで、Fe無添加の再生磁性粉の保磁力に比べFeを1wt.%添加したそれは減少しているが、これは保磁力の発現に寄与する希土類の鉄に対する相対含有比がFe無添加のものに比べ減少したことによるものと考えられる。

上記の1wt.%添加再生粉を用いてボンド磁石を試作するとともに、市販の磁性粉からも同条件下でボンド磁石を作製し磁気特性の比較を行った(Fig.4)。試作したボンド磁石の磁気特性は $B_r=0.69$ T, $H_{cj}=0.81$ MA/m, $(BH)_{max}=73.8$ kJ/m³であり、市販の粉末から作製したその磁気特性($B_r=0.73$ T, $H_{cj}=0.79$ MA/m, $(BH)_{max}=85.9$ kJ/m³)に匹敵する特性が得られた。以上の結果から、廃棄電子機器より回収されるNi被覆付き焼結磁石スクラップが、超急法を用いることで等方性のボンド磁石として再生可能であることが示唆された。

3.2 電波吸収材料としての再生

石英管に残留したスラグを回収粉砕後、 H_2 中、1073Kで3時間、引き続き大気中、573Kで3時間加熱処理をした。処理前後のスラグのXRDパターンをFig.5に示す。処理前のスラ

Fig.4 Hysteresis loops for the recycled bonded magnet and the commercially available one as a product. The Fe added powder was used as the starting material for the recycled bonded magnet.

Fig.5 XRD patterns for the slug collected after the melt-spinning process and the hydrogenated (1073 K for 3 h) and oxidized (573 K for 3 h) slug.

グのXRDパターンはFe, Nd_2O_3 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ にそれぞれ帰属されたのに対して、処理後のそれはFe, Nd_2O_3 の相からなり、水素化および引き続き酸化処理により $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が分解されたことがわかる。ここで、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の構成元素であるホウ素含有化合物のピークはXRDパターンに見出されなかったが、これは不均化分解後の Fe_3B 量は他の Nd_2O_3 , Feの量に比べ少ないためと思われる。また、我々の過去の研究においてホウ素含有量の多い $\text{Y}_3\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{17.5}$ 試料の同処理によりFe/ Fe_3B / Nd_2O_3 ナノ複合体が得られていることから、本研究で得られた複合体中においても Fe_3B として存在しているものと考えられる⁸⁾。処

Fig.6 Frequency dependence of the reflection losses for the resin composites of 75 wt.% recycled powders ($\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$) with at different thickness values.

理後の試料の回折ピーク半値幅から見積もったFe, Nd_2O_3 の結晶子サイズはそれぞれ約50, 40 nmであり、作製した試料が微細な組織を有するナノ複合体となっていることが確認された。上記のナノ複合体に樹脂を混合し作製した成形体の電波吸収特性をFig.6に示す。試料厚さ1.5～4 mmの試料において、5～15 GHzの周波数域の電波に対して-20 dB以下の良好な吸収特性が得られた。計算から求められる Fe_3B 、球状Feの共鳴周波数はそれぞれ14.2 GHz, 1.5 GHzであるが、ナノ複合体中のFe: Fe_3B の組成比は11:1であることから、高周波数域に見られる良好な電波吸収能に対する Fe_3B の寄与は小さいものと考えられる。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ において水素化不均化反応によりラメラ構造を有する組織が得られることが報告されており⁹⁾、このことから、本研究で作製したナノ複合体においても組織内において針状のFeが生成し、形状異方による磁気異方性が発現により高い周波数領域での良好な吸収が得られたものと考えられる。以上の結果から、残留スラグより作製したナノ複合体は室内無線LAN等に用いられるGHz帯域の電波吸収材料として利用できるものと思われる。

4 ま と め

- (1) 将来、廃電子機器より回収の予想されるNi被覆付きNd-Fe-B系焼結磁石について液体超急冷法を用いることで簡単に等方性のボンド磁石として再生できることを見出した。また、上記の再生時に原料にFeを添加することで再生磁性粉の磁化が向上し、磁気特性が改善されることを明らかにした。
- (2) 上記超急冷時に副生するスラグについて、水素化不均化および引き続き酸化処理を行うことでFe/ Fe_3B / Nd_2O_3 ナノ複合体を得ることができた。左記ナノ複合体より作製した電波吸収材は5～15 GHzの周波数域の電波に対して良好な

吸収特性を示し, 室内無線LAN等で使用されるGHz帯域の電波吸収材として利用可能であることを見出した。

謝 辞

本稿で述べた著者らの研究は, 文部科学省産学官イノベーション創出事業費補助金で行ったものであり, 研究に参画ならびに多大の協力を頂いた足立吟也大阪大学名誉教授, ならびにインターメタリックス(株), 住友特殊金属(株), 信越化学工業(株), 日立金属(株), TDK(株), 大同特殊鋼(株)および松下電器産業(株)の各研究者の皆様へ深く感謝する。

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", *J. Appl. Phys.*, **55**(1985)2083-2087.
- 2) B.E.Davies, R.S.Mottram and I.R.Harris: "Recent developments in the sintering of NdFeB", *Mater. Chem. and Phys.*, **67**(2001) 272-281.
- 3) Y.Kaneko: "Highest performance of Nd-Fe-B magnet over 55 MGOe", *IEEE Trans. Mag.*, **36**(2000)3275-3278.
- 4) K.Machida, S.Suzuki and N.Ishigaki: "Resources and Recycle for Rare Earth Magnets", *Rare Earth*, **39**(2001)27-40.
- 5) K.Machida, M.Masuda, S.Suzuki, M.Itoh and T.Horikawa: "Effective Recovery of Nd-Fe-B Sintered Magnet Scrap Powders as Isotropic Bonded Magnets", *Chem. Lett.*, **32**(2003)628-629.
- 6) S.Sugimoto, T.Maeda, D.Book, T.Kagotani, K.Inomatal, M.Homma, H.Ota, and Y.Houjou and R.Sato: "GHz microwave absorption of a fine α -Fe structure produced by the disproportionation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ in hydrogen", *J. Alloys Comp.*, **330-332**(2000)301-306.
- 7) K.Machida, M.Masuda, M.Itoh and T.Horikawa: "Effective Recovery of Nd-Fe-B Sintered Magnet Scrap Powders as Microwave Absorbing Materials", *Chem. Lett.*, **32**(2003)658-659.
- 8) J.R.Liu, M.Itoh and K.Machida: "Electromagnetic Wave Absorption Properties of α -Fe/ $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Y}_2\text{O}_3$ Nanocomposite in GHz", *Appl. Phys. Lett.*, **83**(2003)4017-4019.