NdFeB 磁石の希土類酸化物添加効果

Effects of Rare Earth Oxide Addition on NdFeB Magnets

大橋 健・横山敏一・俵 好夫

信越化学工業(株)磁性材料研究所, 福井県武生市北府 2-1-5 (〒915)

K. Ohashi, T. Yokoyama and Y. Tawara

Shin-Etsu Chem. Co., Magnetic Material R & D Center,
1-5, Kitago 2-chome, Takefu, Fukui, 915

Effects of rare-earth oxides addition on the magnetic properties of the Nd-Fe-B sintered magnets are studied. The addition of Dy_2O_3 and Tb_4O_7 increases the intrinsic coercivity. For Dy_2O_3 addition, the optimum conditions for the powder mixing and Dy_2O_3 particle size are determined. A mixing time of over 10 minutes and the Dy_2O_3 particle size under $3\mu\text{m}$ are required to obtain a high intrinsic coercivity. EPMA measurements on NdFeBAl magnets added with Dy_2O_3 reveal an inhomogeneous distribution of Dy in the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ matrix; Dy is rich near the grain boundary but poor inside of the matrix. Formation of such an inhomogeneous distribution of Dy atoms is attributed to reduction of Dy_2O_3 in the Nd-rich phases followed by diffusion of the Dy atoms into the matrix.

1. はじめに

Nd 磁石は磁気特性の高さと原料面での有利さのため、ここ3年余り激しい開発競争が行われている。しかし一方で Nd 磁石は幾つかの欠点を有している。その一つに残留磁化 B_r 、保磁力 iH_c の温度変化の大きいことが挙げられる¹⁾。これは Nd 磁石の磁性を担っている $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物のキュリー点が約 310°C と低いためであり²⁾ このため 70°C 以上での磁石使用が制約されていた。 100°C 以上の高温でも使用可能にするため室温での iH_c を増大せしめ、 100°C 以上でも実用上十分な iH_c を確保する工夫がなされている。 iH_c を増大させる添加元素としては Dy, Tb などの重希土類元素、他にも Al, Nb, V などが知られている³⁾。これらの中で一番広く使用されているのは Dy メタルである。

しかし Dy メタルは高価であり、なるべく少量で有効に作用させる必要がある。Ghandehari は高価な Dy メタルを使用する代わりに Dy_2O_3 、 Tb_4O_7 微粉末を添加しても iH_c 増大効果のあることを報告している⁴⁾。Ghandehari は Dy メタルより Dy_2O_3 粉末の方が安価である点に着目しているが、希土酸化物を用いるもう一つの利点に言及していない。我々は Nd 磁石が核発生成長型の保磁力機構をもち、粒界近傍での逆磁区の核発生が保磁力を決定していることに着目した。

本論文では Dy_2O_3 微粉添加による Dy 元素の不均一分布を積極的に利用し、粒界近傍のみ磁氣的に強化することを目的に、Nd 磁石への Dy_2O_3 添加効果を調べた結果を報告する。

2. 実験方法

$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{85-x-y}\text{B}_x\text{Al}_y$ ($x=7, 8, y=0, 1$) 合金の作製には純度 99.9% の Nd と電解 Fe 及び 99.5% の B メタルを用いた。これらを所定比に秤量後、高周波炉を用い Ar ガス中で溶解した。このインゴットを粗粉碎後、 N_2 ガスを使用したジェットミルにより平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ に微粉碎した粉と Dy_2O_3 微粉をボールミル中で湿式混合した。混合条件は、 Dy_2O_3 微粉の粒径 $0.8\sim 5\mu\text{m}$ 、添加量 1~5 wt%, 混合時間 7~240 min の間である。また、Nd 磁石粗粉と Dy_2O_3 微粉をボールミルの中で微粉碎しながら混合することも行った。混合された微粉は 10 kOe の静磁場中で配向後プレス成形され、 $1,100^\circ\text{C}$ で 1 hr 焼結し引き続き 900°C で 1 hr 熱処理後急冷された。その後 600°C で 1 hr 熱処理し、試料の磁気特性は自記磁束計で行った。焼結磁石中の元素分布は EPMA で測定した。

3. 実験結果

$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{78}\text{B}_7$ 合金に希土類酸化物微粉を 3 wt% 添加して作成した焼結磁石試料の保磁力の変化を Fig. 1 に示す。希土類酸化物無添加の場合 $iH_c=8.5\text{ kOe}$ であったので、保磁力増大に顕著な効果のあるのは Dy_2O_3 と Tb_4O_7 微粉である。佐川らによる $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 単結晶の磁気測定結果によれば²⁾、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ より大幅に異方性磁場 H_A の大きいのは $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ であり、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ は大きな面内異方性を持っている。 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の異方性の変化と希土類酸化物添加による iH_c の変化の傾向が一致しているところから、希土類酸化物が

Fig. 1 The dependence of intrinsic coercivities of the $Nd_{15}Fe_{78}B_7$ magnets with 3 wt% addition of rare-earth oxides.

Fig. 2 The dependence of intrinsic coercivities as a function of the mixing time for $Nd_{15}Fe_{76}B_8Al$ and Dy_2O_3 powders mixed by a ball mill.

還元されマトリックス中に拡散しているものと思われる。

希土類酸化物の中で Tb_4O_7 について保磁力増大効果の大きかった Dy_2O_3 について、混合方法・混合時間・酸化物粒度・酸化物添加量の更に詳細な検討を行った。まず混合方法について検討した。ボールミル中で Nd 磁石粗粉の粉碎と Nd 磁石粉、 Dy_2O_3 微粉の混合を同時に行う場合と、Nd 磁石粉をジェットミル中で微粉碎後この微粉と Dy_2O_3 微粉をボールミル中で短時間湿式混合する場合の 2 通りについて調べた。後者の方法の方が 1 kOe 強高い iH_c を示したので、本研究においてはこの方法を採用した。Fig. 2 に $Nd_{15}Fe_{76}B_8Al$ 組成に Dy_2O_3 を 3 wt% 添加時の iH_c の変化をボールミル混合時間の関数として示す。これによれば約 10 分以上湿式混合すれば十分であり、1 時間以上の混合は Nd 磁石微粉を更に細かくしオーバermilking状態となるため iH_c の低下をもたらす。以後の実験においてはボールミル混合時間を

Fig. 3 The dependence of intrinsic coercivities as a function of the particle size of Dy_2O_3 added in $Nd_{15}Fe_{77}B_8$.

Fig. 4 The dependence of intrinsic coercivities as a function of Dy_2O_3 concentration on $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ and $Nd_{15}Fe_{76}B_8Al$.

30 分に決めた。

添加する Dy_2O_3 微粉の粒度により iH_c がどのように変化するかを検討した結果を Fig. 3 に示す。この結果によれば Dy_2O_3 微粉粒度は約 $3.0 \mu m$ より小さければ良く、これ以上小さくても保磁力は増大しないことが分かった。1 μm を切るような微粉の場合、30 分の混合時間で十分かどうかについては Nd 微粉の粉碎が進まないようにナイロンボールで検討する必要があると思うが、今回は行っていない。今回の実験では鉄ボールを用いた。

Fig. 4 に $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ と $Nd_{15}Fe_{76}B_8Al$ 組成の微粉に $2.6 \mu m$ の Dy_2O_3 微粉を添加したときの iH_c の変化を Dy_2O_3 添加量の関数として示す。両方共 Dy_2O_3 添加量が増えると iH_c も増大するが、Al を含む組成の方が iH_c の値は約 3 kOe 高い。

Fig. 4 において $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ に 3 wt% Dy_2O_3 を添加した試料について各元素の分布状態を EPMA で調べた。その結果を Photo 1(a)~(f) に示す。Photo 1(f) の組成

Photo 1 Scanning electron micrograph and composition maps of a sintered $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{76}\text{B}_8\text{Al}$ magnet added with 3 wt% addition Dy_2O_3 .

① Dy map, ② Nd map, ③ B map, ④ O map, ⑤ Dy and Nd maps obtained by color mapping method, ⑥ Backscattered electron image.

像で中央から左側にかけて $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のマトリックス相のあることがわかる。白く見えるのは R リッチ相であり、中央上部と中央下部にやや黒く見えるのが B リッチ相である。今、中央左よりのマトリックス相に注目してみる。Photo 1(a) の Dy 元素の分布を見ると粒界より $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の幅のところに Dy 元素が多く存在しており、粒中心部にはほとんど存在していないことが分かる、Nd 元素は粒界近傍には少なく粒中心部には多くなっており、Dy 元素と逆の関係になっている。Photo 1(b) が Nd 元素の X 線像であるが、粒内の Nd 分布がはっきりしないので、Photo 1(e) に Nd と Dy 元素を濃度変換し画像処理して表示した結果を示す。本来はカラー写真なので濃淡が直接強度には比例しないが、概ね白い方が存在量が多いところであり Nd 元素の分布がよりはっきりと分かる。Photo 1(a) の A 点と B 点で Nd, Dy 元素の定量分析を行った結果を $(\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_{15}\text{Fe}_{76}\text{B}_8\text{Al}$ 組成の焼結試料中の母相粒中心部と粒界近傍の Nd, Dy 元素分析と比較して Table 1 に示す。 Dy_2O_3 添加試料の Dy 元素はマトリックス相の粒内で大きく偏在しており、粒中心部では 1 wt% 以下である。ところが粒界近傍では 2.5~3.5 wt% の Dy 量となっており Dy メタル添加試料とはほぼ同等の濃度となっている。二つの試料の iH_c は共に 19 kOe であり、この点からも粒界近傍の Dy 量が

Table 1 Compositions at the grain boundary and at the center of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ matrix in the $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{76}\text{B}_8\text{Al}$ magnets added with 3 wt% Dy_2O_3 and in the $(\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_{15}\text{Fe}_{76}\text{B}_8\text{Al}$ magnets.

Sample	Position	Nd (wt%)	Dy (wt%)
$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{76}\text{B}_8\text{Al}_1$ + 3wt% Dy_2O_3	A (Center)	27~28	< 1
	B (Boundary)	25~26	2.5~3.5
$(\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_{15}$ $\text{Fe}_{76}\text{B}_8\text{Al}_1$	Center	26~27	2.0~2.5
	Boundary	24~25	3.0~3.5

ほぼ同等であることが裏付けられる。このような Dy 元素の不均一は粒内で不連続に分布しているのではなく、Ghandehari も指摘しているように粒界近傍から粒中心部に向かって徐々に濃度が、低下している。同様の Dy 元素の不均一分布は中央上部の B リッチ相でも見られる。

これらの元素分布でもう一つ注目すべきは Photo 1 (d) の酸素の分布である。酸素元素はほとんど R リッチ相に濃縮されており、マトリックス相・B リッチ相にはほとんど見られない。また Dy 元素は R リッチ相にもかなり存在している。

Fig. 5 The intrinsic coercivities of the $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{76}\text{B}_8\text{Al}$ magnets with Dy_2O_3 addition compared with those of the $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_{15}\text{Fe}_{76}\text{B}_8\text{Al}$ magnets.

4. 考 察

Ghandehari は Dy_2O_3 が還元され 2-14-1 マトリックス相中に拡散していく反応を次のように表した。

我々は EPMA の観察結果から、より正確には次のような反応が起きていると考えている。

反応式 (2) で Nd リッチ相を $\text{Nd}(\text{Fe})$ としたのは Nd リッチ相中の Fe 量のはっきりと定量できていないためである。 Dy_2O_3 微粉は直接 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ マトリックス相と反応するのではなく、焼結温度領域でメルトする Nd リッチ相と反応してある割合の Dy_2O_3 が還元されて、その後 R リッチ相と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ マトリックス相が反応しマトリックス中に Dy 元素が拡散して行くと考えられる。R リッチ相中にほとんどすべての O 元素が濃縮され、Dy 元素も多く存在していることはこのような反応を支持するものである。Fig. 3 で $5.0\mu\text{m}$ の Dy_2O_3 微粉を添加したとき iH_c の増加率が低かったのは、酸化物粒径が大きすぎて Nd リッチ相における還元反応が十分に行われなかったためマトリックス相粒界近傍の Dy 濃度が低くなったためと考えられる。

Nd 磁石に Dy 元素を添加して保磁力増大をはかる場

合、メタル添加と酸化物添加でどちらがより有効かについて比較を行ったのが Fig. 5 である。横軸は Dy 純分換算でとってあるが、例えば $iH_c = 19\text{ kOe}$ の試料についてみれば酸化物添加の方が約 20% Dy 量を節約できる。しかし一方で酸化物添加の場合、非磁性元素を添加して磁性元素を薄めるので B_r の低下を招く。この場合メタル添加と酸化物添加の試料を比較すると B_r が後者では 200 G 低下する。

Dy_2O_3 のような非磁性物添加に伴うデメリットをなくし、マトリックス相内に Dy 元素を不均一に分布させるために次のようなことが考えられる。焼結温度領域でメルトするような Dy リッチな DyFe 合金、 DyCo 合金もしくは $\text{Dy}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Co}\cdot\text{Al}\cdot\text{Nd}$ などを組み合わせた合金と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物に近い合金を混合・粉砕して焼結する 2 合金法である。2 合金法は SmCo_5 磁石の製造に用いられており、それ自体は目新しい方法ではない。焼結助剤としてマトリックス相の希土元素と異なるものを選ぶことにより Dy_2O_3 と同じような Dy の不均一分布を実現し、かつメルト相として高密度化に寄与する。このような 2 合金法でマトリックス相粒界近傍の Dy 量を制御できるかどうかが今後の課題である。

5. ま と め

Nd 磁石粉に Dy_2O_3 微粉を添加して焼結磁石を作成し、磁気特性・元素分布を調べた。それにより以下の結論を得た。

- ① Dy 元素は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相内で不均一に分布しており、特に粒界近傍に多く粒中心部では非常に少ない。
- ② Dy_2O_3 添加は保磁石増大効果大きい。
- ③ 添加する Dy_2O_3 微粉粒度は約 $3\mu\text{m}$ 以下であればよく、混合時間も 10 分以上で十分である。

文 献

- 1) D. Li, H. F. Mildrum and J. Strnat: *J. Appl. Phys.*, **57**, 4140 (1985).
- 2) S. Hirose, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa and H. Yamamoto: *J. Appl. Phys.*, **59**, 873 (1986).
- 3) M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto and Y. Matsuura: *IEEE Trans. Mag.*, **Mag-30**, 1584 (1984).
- 4) M. H. Ghandehari: *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 548 (1986).

1986 年 12 月 22 日受理, 1987 年 2 月 23 日採録