V, Mo 添加した Nd-Fe-B 焼結磁石の焼結粒度と着磁特性

Relation between Grain Size and Magnetizability of V, Mo-Added
Nd-Fe-B Sintered Permanent Magnets

金清裕和・三野修嗣・広沢 哲

住友特殊金属(株)研究開発部, 大阪府三島郡島本町江川 2-15-17 (〒618)

H. Kanekiyo, S. Mino and S. Hirotsawa

Sumitomo Special Metals Co., Ltd., 15-17 Egawa 2-chome, Shimamoto-cho, Mishima-gun, Osaka 618

Relationship between magnetizability and grain size was investigated in Nd-Dy-Fe-Co-B-M (M=V or Mo) sintered permanent magnets. Grain size distribution was measured by using a high speed image processor. It has been confirmed that addition of V or Mo results in a decrease in the average grain size and grain size distribution. Dependence of the relative open flux on the magnetizing force in these magnets revealed that a small grain is essential to obtain a good magnetizability and an enhanced coercivity. It is suggested that the local demagnetization field decreases when grain size decreases, leading to improvements both in magnetizability and coercivity of V or Mo-added Nd-Fe-B sintered magnets.

Key words: Nd-Fe-B, sintered magnet, magnetizability, local demagnetization field

1. はじめに

永久磁石材料の磁石特性は完全に着磁された状態で議論される。しかし実際の磁石を組み込んだ製品の着磁過程を考えた場合、必ずしもフル着磁できるような高磁界中で着磁できるとは限らない。したがってできる限り低磁界で高い特性の得られる永久磁石が望ましい。最近我々は Nd-Fe-Co-B 焼結磁石の高保磁力化を検討した結果、V もしくは Mo を添加することで残留磁束密度および最大磁気エネルギー積をそれほど損なうことなく保磁力の大幅な改善 (0.3~0.4 MA/m 向上) が得られ、同時に従来の Nd-Fe-B 磁石に比べ低磁界で着磁できることを見いだした。V もしくは Mo を添加した場合の特徴としては、その金属組織が V, Mo を Nd-Fe-B 焼結磁石に添加することで焼結時の粒成長が抑制され微細な組織になっていることが挙げられる¹⁾。

V, Mo 添加効果による焼結磁石の微細な金属組織が高保磁力化に有効であると考えられるが、もう一つの特徴である優れた着磁特性との因果関係が不明確であった。

本報においては V, Mo を添加した Nd-Fe-B 焼結磁石の焼結粒度と着磁特性の関係について調査した結果を報告し、核発生型磁石の着磁過程から考察を加える。

2. 実験方法

本実験に用いた試料は通常の粉末冶金法を用いて作製した異方性焼結磁石であり、原料には純度 99.5% 以上の希土類金属、99.9% 以上の Co, Fe およびフェロボロン、フェロバナジウム、フェロモリブデンを使用した。粗粉碎工程において Nd-Dy-Fe-B 四元系組成については異なる粉碎粒度を得るためジェット・ミルとボール・ミルの二種類の粉碎方法を用いた。その他の組成についてはすべてジェット・ミルを使用した。微粉碎後の原料粉の平均粒子径は Fisher Sub-sieve Sizer で測定したところ、すべての試料について $3.0 \pm 0.1 \mu\text{m}$ であった。Table 1 に組成ならびに磁石特性を示す。

着磁特性は得られた焼結体をパーミアンス係数が 1 になるよう加工 ($4.5 \times 10 \times 10$) した後、0.16~6.4 MA/m の範囲で低磁界からパルス着磁し、その都度開磁路で残留磁束を測定した。各印加磁界での着磁率は 6.4 MA/m で着磁したときを着磁率 100% とし、0.16~6.4 MA/m で着磁した際の着磁率を残留磁束の相対比として評価した。

各試料の焼結粒度の測定方法としては焼結体を研磨し 10% ナイタールでエッチングした後、光学顕微鏡により 800 倍の写真を撮り、この写真を高速画像解析装置 (東芝製 TOSPIX-II; 粒子解析パッケージ) を用いて処理した。Fig. 1 に画像処理後の光学顕微鏡写真の例として、Co 単独添加した場合と Co-Mo 複合添加した場合を示す。この処理済み写真中の一定範囲に含まれる結晶粒の個数と各結晶粒の粒径を TOSPIX-II を用いて測定し、各試料の平均粒径および粒度分布を得た。結晶粒径の測定については一つ一つの結晶を任意の角度で 10 回測定し、その平均を結晶粒径とした。

Table 1 Composition and magnetic properties of Nd-Dy-Fe-Co-B-(V/Mo) sintered magnet used in this study

Composition (at. %)							Magnetic Properties		
Nd	Dy	Fe	Co	B	V	Mo	H _c , (MA/m)	(BH) max (kJ/m ³)	B _r (T)
12	3	78		7	(Ball-mill)		2.06	238.0	1.11
12	3	78		7	(Jet-mill)		2.16	249.9	1.14
12	3	76.5		7		1.5	2.54	227.7	1.08
12	3	75		7		3	2.29	203.8	1.02
12	3	75		7	3		2.52	203.0	1.02
12	3	73	5	7			2.14	240.4	1.12
12	3	72.5	2.5	7		3	2.50	206.2	1.03
12	3	70	5	7		3	2.35	201.4	1.02
12	3	70	5	7	3		2.44	210.9	1.04

Fig. 1. Microstructure of Nd-Dy-Fe-Co-B-(Mo) sintered magnets obtained by image processing optical micrographs.

3. 実験結果

3.1 焼結粒度分布

Fig. 2 に各試料の焼結粒度分布を表すヒストグラムを示す。ここで横軸は結晶粒径、縦軸は各結晶粒径についての個数比を表している。このヒストグラムから分かるように四元系組成に Co を添加すると非常にブロードな粒度分布となり、逆に Mo を添加すると非常にシャープな粒度分布になる。また Co と同時に Mo を添加すると Co 単独添加時に存在していた粗大な結晶粒が減少し、シャープな粒度分布となる。なお、V についても Mo 添加と同様の効果が確認できた。この結果は Nd-Fe-B 焼

結磁石の温度特性、ならびに耐食性向上に不可欠な Co 添加による焼結時の粒成長を Mo, V を Co と同時に添加することで抑制できることを明瞭に示している。

3.2 着磁特性

Fig. 3 に各試料の着磁特性曲線を示す。ここで横軸は着磁磁界、縦軸は着磁率を表している。このグラフから分かるように四元系組成に Co を添加すると着磁特性曲線の立ち上がりは高磁界側へシフトし、逆に Mo を添加した場合は低磁界側へシフトする傾向が確認できた。また Co と Mo を同時に添加した場合も Mo 単独に添加した場合と同様の結果となった。なお、V についても着磁特性に与える影響は Mo 添加と同様であった。これより Co 添加 Nd-Fe-B 磁石の着磁特性向上には Mo, V 添加が有効であることが分かる。

この結果と先の Fig. 2 の結果を合わせると着磁特性の良い磁石は単に平均粒径が小さいだけでなく、粒度分布がシャープであるといえる。これより、Mo および V を添加した Nd-Fe-B 焼結磁石の優れた着磁特性は Mo, V の焼結過程の粒成長抑制効果により焼結体の粒度分布がシャープでしかも平均粒径が小さいことが重要な一因と考えられる。

着磁特性を議論する場合、着磁特性は各試料の飽和磁化とバルク形状に依存する反磁界の影響を受けるため、着磁特性曲線だけで各試料の着磁特性を評価できない。そこで 100% 着磁に必要な印加磁界から反磁界を差し引く必要がある。本研究では各試料の 90% 着磁に要する印加磁界から反磁界（パーミアンス係数が 1 になるよう加工した焼結体を円柱として計算した）を差し引いた有効着磁磁界 (H_{eff}) で各試料の着磁特性を評価することにした。

Fig. 4 は横軸に焼結体の平均粒径、縦軸に H_{eff} をとり

Fig. 2 Distribution of grain size of Nd-Dy-Fe-(Co)-(Mo)-B sintered magnets. Fig. 2-b) and d) corresponds to the microstructure shown in Figs. 1-A) and B), respectively.

実験結果をプロットしたものである。このグラフから焼結体の平均粒径の減少に伴い、 H_{eff} が減少する傾向が認められる。この結果は粒径の小さい結晶粒の個数比が高

Fig. 3 Dependence of relative open flux on magnetizing force sintered magnets.

Fig. 4 Relation between average grain size and H_{eff} in the sintered magnets listed in Table 1.

いほど着磁しやすいと言い換えることができる。以上の結果から Nd-Fe-B 焼結磁石の結晶粒を着磁するのに必要な印加磁界はその結晶粒径に依存すると結論できる。

4. 考 察

着磁特性と保磁力が共に焼結体の結晶粒径に依存する理由を、Nd-Fe-B 焼結磁石の着磁過程から考察する。Fig. 5 に結晶粒の着磁モデルを示す。結晶粒径が、単磁区粒子径 ($0.3 \mu\text{m}$) より大きい Nd-Fe-B 焼結磁石のような核発生型の磁石の場合、熱消磁状態において個々の結晶粒は、多磁区構造になっている。いま、モデルのように磁壁で分けられた互いに磁気モーメントが反平行の磁区構造を考える。磁壁と平行に磁界を加えて着磁していくとする。着磁が進むにつれ磁化方向と同方向の磁気モーメントを持つ領域が広がり磁壁は結晶粒中の場所の関数として見た有効磁界が最も小さい部分（すなわち局所的に反磁界が最も大きい場所）に押しやられる。この状態

Fig. 5 Schematic representation of magnetizing process in Nd-Fe-B sintered magnets.

で着磁磁界をゼロに戻すと逆磁区は再び広がり、結晶粒は多磁区状態に戻り保磁力は発現しない。しかし有効着磁磁界が結晶中のすべての部分で逆磁区を結晶外へ押し出すのに十分な強さになると磁壁は結晶外へと掃き出されて単磁区構造となり、この結晶粒固有の保磁力を発現する。

回転楕円体で表される結晶粒の反磁界はその大きさによらず形状のみに依存し結晶内部の反磁界はすべての部分で一樣である。しかし実際の焼結体は、必ずしも回転楕円体で表すことのできない「いびつ」な形状をしている。このような場合、反磁界は結晶粒内部で一樣とはいえず、 $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相などの非磁性相に隣合う結晶粒のエッジやコーナー部分に最も大きな反磁界が存在すると思われる。このような理論は Grönfeld, Kronmüller によりすでに提案されており、彼らの計算では局所的反磁界は粒径に依存することが確かめられている^{2)~4)}。

今回の実験では焼結体の結晶粒径が小さいほど、有効着磁磁界が小さいことが分かった。 H_{eff}/I_s を局所的反磁界係数とみなすと、その値は Grönfeld, Kronmüller の値³⁾より約 30% 低いものの、粒径の増大による反磁界係

数の増加率は、ほぼ等しい。また焼結後の結晶粒の形状は平均のアスペクト比から判断すれば、すべての試料についてほぼ相似形といって良いので、結晶粒の形状の違いによる反磁界の変化は考えられない。したがって組成の違いによる磁化の変化を考慮しても局所的な反磁界は、結晶粒の増大とともに増すといえる。

以上のことから V, Mo 添加による着磁特性の向上は、局所的な反磁界が焼結体の結晶粒径の減少に伴い減少することによると結論できる。また保磁力は、反磁界がない場合の逆磁区の核発生磁界から局所的な反磁界を差し引いたものと考えられるため、保磁力も着磁特性同様、結晶粒径の減少に伴い向上すると思われる。

5. ま と め

Nd-Fe-B 焼結磁石の焼結粒度を異なる粉碎方法、および添加元素 (Co, Mo, V) により変え、着磁特性と焼結粒度の関係を調査した結果、焼結体の粒度分布をシャープにし平均結晶粒径を小さくすることで低磁界での着磁が容易になり、同時に保磁力も向上することが分かった。V, Mo 添加 Nd-Fe-Co-B 焼結磁石は結晶粒の微細化により各結晶粒に働く局所的な反磁界が減少し、その結果、優れた着磁特性と高保磁力が得られると考えられる。

文 献

- 1) 広沢 哲, 富澤浩之, 三野修嗣, 徳原宏樹: 日本応用磁気学会誌, 15, 245 (1991).
- 2) R. Bland, W. Rodewald and B. Schleede: 10th International Workshop on Rare Earth Magnets, Kyoto, Japan (1989), pp. 353-361.
- 3) M. Grönfeld and H. Kronmüller: *J. Magn. Magn. Mat.*, 80, 223 (1989).
- 4) G. Martinek and H. Kronmüller: *J. Magn. Magn. Mat.*, 86, 177 (1990).

1991年11月11日受理, 1992年1月30日採録