薄肉成形した Nd-Fe-B 系焼結磁石の磁気特性

Magnetic Properties of Thin Compacted and Sintered Nd-Fe-B-Type Magnets

横田 顕・山下 治・中西昭男

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 (〒618-0013)

K. Makita, O. Yamashita, and A. Nakanishi

Research & Development Department, Sumitomo Special Metals Co., Ltd.,
2-15-17 Egawa, Shimamoto, Osaka 618-0013

The granulation of Nd-Fe-B powder was investigated by the spray-drying method, using poly(vinyl alcohol) as a binder to give it good flowability. The amount of oxygen and carbon in sintered magnets can be controlled below the upper limit by cooling the slurry and debinding green compacts in a hydrogen atmosphere. As the granulated Nd-Fe-B powder has good flowability, thin green compacts can be easily produced from it, and the sintered bodies are highly accurate in size. Micro-ring magnets with a thickness of 0.6 mm and thin-plate magnets with a thickness of 0.2 mm were successfully synthesized by spray-dried Nd-Fe-B powder without any serious damage to the surfaces by oxidation, which harms coercivity and the squareness of demagnetization curve.

Key words: Nd-Fe-B sintered magnets, spray-drying, debinding, coercivity

1. はじめに

Nd-Fe-B 系焼結磁石¹⁾は実用磁石材料の中で最も高特性な磁石として知られる。この材料を圧縮成形で製造する場合、成形方向に垂直に測った肉厚が 1 mm 以下の形状の製品を加工レスで作製することは、次の二つの理由から困難とされてきた。

①原料粉末の流動性が悪く金型内への給粉が困難である。

②焼結時の表面層の酸化劣化により保磁力や減磁曲線の角形性が低下する。

筆者らは Nd-Fe-B 系焼結磁石の原料粉末の流動性を高める目的で、原料粉末のスプレー造粒技術を開発し^{2), 3)}、小型磁石の成形を検討してきた⁴⁾。今回、スプレー造粒粉を用いて肉厚 0.6 mm のリング磁石、および厚み 0.2 mm の薄板磁石の成形を試みたところ、優れた磁気特性をもつ焼結磁石が得られることがわかったので報告する。

2. 実験方法

Fig. 1 にスプレー造粒粉を用いた Nd-Fe-B 系焼結磁石の製造工程を示す。スプレー造粒を行う出発原料として、高周波溶解したインゴットを平均粒径 3.5 μm まで微粉砕した、組成 Nd 30.0, Dy 1.0, B 1.0, O 0.65, C 0.06 wt%, 残部 Fe の微粉末を用いた。これに、ポリビニルアルコール (PVA) とグリセリンを 0.1 wt% ずつ加え、さらに純水を混合してかくはんし

スラリーを得た。スラリー中の原料粉末の重量比は 65% とした。スプレー造粒は、75°C に加熱した窒素雰囲気中で行った。

リング磁石の成形には $\phi 5.67 \times \phi 4.47 \times 3.0$ mm (肉厚 0.6 mm) の金型を用いた。金型への給粉は、コアロッドを下げた状態でフィーダーで給粉した後コアロッドを上昇させる方式である。成形方向に 1.5 MA/m のパルス磁界を印加し、さらに同方向に 0.69 MA/m の静磁界を印加しながら成形した。得られた成形体を水素流気中、400°C で 2 h 加熱して脱バインダーした後、ひき続き真空中、1085°C で 4 h 焼結し、さらに、真空中、450°C で 2 h 熱処理を行った。リング磁石の寸法はマイクロメーターおよびピンゲージで測定した。

薄板磁石の成形には、Nd 組成が 31.0 wt% で Dy を含まない原料粉末を出発原料としたスプレー造粒粉を用いた。これを開口部の大きさが 5×6 mm の金型に給粉し、5 mm の方向に 1.58 MA/m の静磁界を印加しながら厚み 0.3 mm に成形した。脱バインダーと焼結の条件はリング磁石と同じである。

磁気特性は、試料を 5.2 MA/m のパルス磁界で着磁した後、試料振動型磁力計 (VSM) で測定した。

Fig. 1 Experimental procedure. The broken line indicates the usual process without spray-drying.

Table 1 Powder characteristics before and after spray-drying with a PVA content of 0.1 wt%

Spray	Additional amount of PVA (wt%)	Mean size (μm)	Apparent density (g/cm^3)	Tap density (g/cm^3)	Loose angle (deg)	Spatula angle (deg)	Flowability* (s/50g)
Before	—	3.5	1.54	2.82	49.6	74.3	no flow
After	0.1	51	1.49	2.68	43.0	49.1	28.6

* Time required for powder of 50 g to naturally fall through a funnel tube with an orifice of 5 mm.

Fig. 2 Scanning electron micrographs of Nd-Fe-B powder (a) before and (b) after spray-drying.

3. 実験結果と考察

3.1 スプレー造粒粉の性状と酸素、炭素量の抑制

本実験で得られたスプレー造粒粉の形状を Fig. 2 に示す。平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ の不定形の一次粒子が、造粒処理によって約 $50\mu\text{m}$ の二次粒子径をもつ球状の造粒粉に変化している。Table 1 に原料粉末とスプレー造粒粉の粉体特性を比較して示す。造粒によって粉体の流動性は飛躍的に向上する。

スプレー造粒粉を用いて磁界中成形を行う場合、金型に造粒粉を給粉後、磁界を印加すると、造粒粉は崩壊して元の一次粒子になるため、容易に磁界配向することができる。

Fig. 1 に示すスプレー造粒のプロセスを Nd-Fe-B 系焼結磁

Fig. 3 Time dependence of the oxidation reaction between pure water and Nd-Fe-B alloy powder in water baths kept at various temperatures.

石に適用する場合、工程中での原料の酸素量、炭素量の増加を抑制することが最も重要である。本実験に用いた希土類量が 31 wt% の原料の場合、焼結体に残存する酸素量、炭素量の上限はそれぞれ 1.0, 0.1 wt% であり、この許容量を超えると保磁力は急激に低下する²⁾。これは、原料中に含まれるネオジウムが酸素、炭素と結合して安定な化合物を形成し、保磁力の発生に必要な Nd リッチな粒界相の形成が妨げられるためである。

原料中の酸素量が増加する要因として、スラリーの作製からスプレー造粒完了までの水との接触が考えられる。そこで、Nd-Fe-B 系原料粉末の水中での酸化速度を調べるために、粉末を種々の温度の純水に一定時間だけ浸し、取り出し後に真空乾燥してから含有酸素量を分析した結果を Fig. 3 に示す。この実験に用いた純水は電気伝導率が $0.1\mu\text{S}\cdot\text{cm}$ 以下のイオン交換水で、窒素ガスをバブリングして溶存酸素量を 1 ppm 以下にしたものを使用した。水温が 20°C 以下の場合には 20 h までは酸素量はほとんど増加しない。したがって、スラリーの混合を低温で行い、スラリー作製からスプレー造粒までを短時間で行えば、スラリー中での原料粉末の酸化を抑制できることがわかる。また、スプレー造粒時のスラリーの噴霧乾燥は窒素雰囲気中で数秒で完了するため、乾燥温度が 100°C 以下であれば酸素量はほとんど増加しない。

次に、炭素量については、造粒のために添加したバインダーをできるだけ除去し、焼結体中に炭素が残留しないようにしなければならない。これには水素中での脱バインダー処理が有効である³⁾。Fig. 4 に、PVA の添加量を変えたときのスプレー造粒粉、および、これを成形した後、真空中、または水素流気

Fig. 4 Relation between the additional content of PVA in spray-dried Nd-Fe-B powder and the residual carbon content of spray-dried powder (○) and sintered magnets debinded in vacuum (▲), and in H₂ (●). The debinding and sintering conditions were 400°C, 2 h, and 1085°C, 4 h, respectively.

中で脱バインダー処理を行い、焼結した焼結体の炭素量を示す。水素流気中での脱バインダーは真空中での処理に比べて炭素量の低減に対して極めて有効であることがわかる。これは、水素が PVA の分解と脱離を促進するためと考えられる⁶⁾。

以上に示したように、工程条件を十分に吟味すれば、スプレー造粒を用いたプロセスにおいても焼結体中に残留する酸素、炭素量を許容範囲内にコントロールすることが可能である。

3.2 薄肉リング磁石の成形と磁気特性

スプレー造粒した Nd-Fe-B 系造粒粉を用いて肉厚 0.6 mm のリング磁石の成形を行った。造粒粉をフィーダーボックスに挿入し、コアロッドを下げた状態で金型のキャビティー内に造粒粉を落下給粉し、ついでコアロッドを上げてフィーダーボックスを引っ込み、上パンチを差込み、磁界を印加した後、圧縮成形した。スプレー造粒粉を用いた場合、上記の一連の成形工程はスムーズに進行し、連続的に成形することが可能であった。

試みに、スプレー造粒を行っていない原料粉末で上記の成形を試みた結果、キャビティー内への給粉はかろうじて可能であったが、コアロッドを上げる段階でいったん金型内に入った粉末がフィーダーボックス内に押し戻され、結果的に 0.6 mm 厚のキャビティー内に原料を給粉することはできなかった。

スプレー造粒粉を用いて成形後、水素中で脱バインダーし、焼結して得られた焼結体の寸法精度と重量ばらつきを Table 2

Fig. 5 Demagnetization curve of a micro-ring magnet synthesized by spray-dried Nd-Fe-B powder.

Fig. 6 Photograph of a micro-ring magnet compacted to near-net shape. The dimensions are $\phi 5.0 \times \phi 3.9 \times 2.9$ mm. The surface was coated with TiN by CVD to a thickness of 5 μ m. A matchstick is shown for comparison.

に示す。寸法公差 $\pm 50 \mu$ m 以下の寸法精度が得られており、特に内径の寸法精度が高い。これは、原料の流動性が良いために単重が安定し、また、成形体の密度分布が均一になったためと考えられる。また、重量ばらつきは 5.5% であった。

VSM で測定した着磁後のリング磁石の減磁カーブ（反磁界補正なし）を Fig. 5 に示す。カーブの形は平坦で、保磁力の低い表面層の存在を示唆する B_r 点付近の段差などは見られない。これは、脱バインダーを還元雰囲気で行った結果、焼結体表面の酸化が抑制されたためと推定される。

得られた薄肉の焼結磁石は必要に応じて膜厚 5 μ m の TiN (Fig. 6) またはポリイミド樹脂の蒸着による表面処理を施すこ

Table 2 Dimension and weight distribution of sintered micro-ring magnets ($n = 30$)

	Outer diameter (mm)	Inner diameter (mm)	Height (mm)	Weight (g)
Average	4.994	3.865	2.932	0.165
Range	0.094	0.020	0.134	0.010
3 σ	0.074 (1.4%)	0.021 (0.5%)	0.097 (3.3%)	0.009 (5.5%)

Fig. 7 Demagnetization curve of a thin-plate sintered magnet synthesized by spray-dried Nd-Fe-B powder debindered in hydrogen before sintering. The direction of alignment and magnetization was perpendicular to the plane normal of the thin plate. No correction was made for demagnetization fields.

とにより、優れた寸法精度を維持したまま実用に供することが可能であり、磁石の耐食性も優れている。

3.3 薄板磁石の成型と磁気特性

0.6 mm 厚の薄肉リング磁石を作製した手法を用いて、どこまで薄い磁石が焼結可能であるかを確認するため、薄板磁石の成型を試みた。スプレー造粒粉を用いて面内方向に配向した $5 \times 6 \times 0.3$ mm の成形体を作製し、水素中で脱バインダーした後、真空中で焼結した結果、表面が金属光沢をした 0.2 mm 厚のほぼ平板状の薄板磁石が得られた。その減磁曲線を Fig. 7 に示す。角形性がやや低下しているものの、 B_r 点付近には段差が見られず、焼結体の表面層が酸化によって大きなダメージを受けていないことが推定される。

このような厚みの薄い焼結磁石の作製は、従来は研磨加工で

つくる方法しかなかったが、加工歪みによるダメージのために保磁力や角形性が低下するという問題があった⁴⁾。本研究に述べた方法では、焼結時の表面酸化や加工による特性の劣化なしに薄板形状の焼結磁石を歩留りよく製造することが可能になる。

4. ま と め

Nd-Fe-B 系焼結磁石の原料粉末をスプレー造粒して流動性を改善し、また、工程中の酸化、炭化を抑制することにより、従来の工程では製造の困難であった下記のような特徴をもつ焼結磁石が得られた。

1. 肉厚 0.6 mm のリング形状の磁石がスムーズに成形でき、焼結体で $\pm 50 \mu\text{m}$ 以下の寸法精度が得られた。
2. 肉厚 0.6 mm で成形後、水素中で脱バインダーし、焼結した磁石の減磁曲線には大きな段差や角形性の低下は認められなかった。
3. 肉厚 0.3 mm で成形後、焼結した 0.2 mm 厚の薄板磁石では減磁曲線の角形性が若干低下したが、高い保磁力が得られた。

したがって、スプレー造粒法は、将来の Nd-Fe-B 系焼結磁石のプロセス技術の向上を図る上で強力な手段のひとつになると考えられる。

文 献

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura: *J. Appl. Phys.*, **55**, 2084 (1984).
- 2) 山下 治, 岸本芳久: 粉体および粉末冶金, **43**, 249 (1996).
- 3) 横田 顕, 山下 治: 粉体粉末冶金協会平成 9 年度春季大会講演概要集, p. 173 (京都, 1997).
- 4) 横田 顕, 山下 治, 中西昭男: 電気学会平成 9 年全国大会講演概要集, pp. 2-330 (京都, 1997).
- 5) 三浦秀士: 日本金属学会会報, **31**, 711 (1992).
- 6) 横田 顕, 山下 治, 千田哲也: 粉体粉末冶金協会平成 9 年度秋季大会講演概要集, p. 72 (大阪, 1997).

1997 年 10 月 27 日受理, 1997 年 12 月 18 日採録