水素処理による Nd-Fe-B 系磁石粉末の 磁気特性と微細組織

中山 亮 治^{*1)} 駒 田 紀 一^{*2)} 武 下 拓 夫^{*3)}
板 倉 賢^{**1)} 桑 野 範 之^{**2)} 沖 憲 典^{**3)}

1. はじめに

希土類磁石材料には、SmCo₅系、Sm₂Co₁₇系、Nd-Fe-B系、Sm-Fe-N系等があり、特にNd-Fe-B系磁石は、Sm₂Co₁₇系磁石を凌ぐ最高レベルの強力な焼結磁石を代表にOA機器や小型モータ分野、医療機器を中心に近年急成長している。この希土類磁石は、室温で大きな飽和磁化を有し一軸磁気異方性で異方性磁界が大きい強磁性金属間化合物Nd₂Fe₁₄B相⁽¹⁾⁽²⁾を主相としている。希土類磁石の残留磁束密度を高めるには、磁石中の強磁性相の存在率や結晶配向性の向上が必要であり、保磁力の発現には、強磁性相の組織微細化あるいは微粒子化が有効であると考えられている。このため、焼結法、超急冷法、塑性加工法、メカニカルアロイング法等によって、磁石の特性向上が試みられている。Sm-Co系磁石とは異なり、Nd-Fe-B系磁石は、铸造合金や焼結磁石を粉碎して粉末化した場合、粉末粒度が小さくなるとともに保磁力が大きく低下する傾向にある⁽³⁾。この原因は、Nd-Fe-B系強磁性相の異方性磁界が大きいとは言ってもSm-Co系に比べれば小さいことや、粉末表面の酸化や粉碎歪み等が保磁力低下に影響しているとされているので、粉末の状態でも高保磁力を有するような微細組織制御が重要であ

る。例えば、代表的なNd-Fe-B系等方性磁石粉末は、超急冷法により作製され、10² nm程度の微細なNd₂Fe₁₄B相とアモルファス相との複合組織により高保磁力を発現させている⁽⁴⁾。Nd₂Fe₁₄B相の磁化容易軸はc軸であるが、超急冷粉末ではc軸の結晶配向性はなく、磁石粉末としては磁氣的に等方性である。

最近、我々は高保磁力が得られる強磁性金属間化合物の組織微細化手段として、Nd₂Fe₁₄B-水素系の相変態を利用して微細組織を生成させる水素処理、すなわち水素化、相分解、脱水素、再結合(Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination; HDDR)処理法を開発し、このHDDR処理法で高保磁力の磁石粉末が得られることを報告した⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。さらに、合金設計を適正化することにより微細化した強磁性金属間化合物相の結晶配向度を高め、磁気異方性磁石粉末を得ることに成功した⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾。本稿では、HDDR処理法と得られた磁石粉末の磁気特性と微細組織、結晶配向発現すなわち異方性化について、最近の結果をもとに解説する。

2. HDDR 処理法と微細組織

Nd₂Fe₁₄B相を主相とするNd-Fe-B系合金は、水素雰囲気

*1) 三菱マテリアル株式会社中央研究所粉末冶金研究部研究員(〒330 大宮市北袋1-297)

*2) 三菱マテリアル株式会社中央研究所粉末冶金研究部研究室長

*3) 三菱マテリアル株式会社中央研究所所長

**1) 九州大学助手; 大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

**2) 九州大学助教授; 大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

**3) 九州大学教授; 大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

Magnetic Properties and Microstructures of the Nd-Fe-B Magnet Powder Produced by Hydrogen Treatment; Ryoji Nakayama^{*1)}, Norikazu Komada^{*2)}, Takuo Takeshita^{*3)}, Masaru Itakura^{**1)}, Noriyuki Kuwano^{**2)}, Kensuke Oki^{**3)} (*1)~(*3) Central Research Institute, Mitsubishi Materials Corporation, Ohmiya. **1)~**3) Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Fukuoka)

Keywords: neodymium iron boron, hydrogenation-decomposition-desorption-recombination (HDDR), magnet powder, microstructure, anisotropic magnet powder, bonded magnet, hydrogen

1994年11月2日受理

中で水素を吸蔵し、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の格子間に水素原子が進入して水素化物 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ となる。図 1 は、0.1 MPa の水素雰囲気中における Nd-Fe-B 合金の各温度での相状態を調査した粉末 X 線回折パターンである⁽⁷⁾。高温の 873~1273 K の範囲では、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ が相分解して、 NdH_2 、Fe、 Fe_2B の 3 相になる⁽¹²⁾。このとき、 NdH_2 は図 1 の条件では $\text{H}/\text{Nd} < 2$ であり、その比率が温度によって変化する。1273 K~融点までは、再び $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が安定となる。さらに、上述の 873~1273 K 水素中で NdH_2 、Fe、 Fe_2B の 3 相に相分解した合金から、同じ温度領域で強制的に水素を取り去る操作を行うことによって、相分解した 3 相から再び $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が生成する。このように、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が水素化 (Hydrogenation) によって NdH_2 、Fe、 Fe_2B に相分解 (Decomposition) した後、強制的な脱水素 (Desorption) を行うことによって $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に再結合 (Recombination) する現象を HDDR 現象、この処理を HDDR 処理と呼んでいる。図 2 に、HDDR 処理法の処理工程と相変態の様子。Nd-Fe-B 系合金に 1023~1173 K で HDDR 処理を行うと、適切な条件のもとでは等方性磁石粉末として、残留磁束密度 B_r が 0.78 T 程度、保磁力 iH_c が 640~1120 kA/m、最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ が 96 kJ/m³ 程度の磁気特性が得られる。

図 3 に、HDDR 処理法を用いた Nd-Fe-B 系磁石粉末の製造工程と各工程の代表的な金属組織を示す。 casting alloy, homogenization alloy の組織は光学顕微鏡像、HDDR 処理合金の組織は透過電子顕微鏡像である。原料の casting alloy には、全域に

図 1 Nd-Fe-B 合金を 0.1 MPa の水素雰囲気中、各温度で 600 s 保持後 Ar 中で直ちに急冷した試料の粉末 X 線回折パターン (CuK α 線による)。

図 2 HDDR 処理法の処理工程と相変態の様子。

図 3 HDDR 処理法を用いた Nd-Fe-B 系磁石粉末の製造工程と各工程の代表的な金属組織。

40 μm 程度の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が、粒界部分に Fe 固溶の Nd-rich 相が、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相内部にデンドライト状に Fe が存在している。この casting alloy を均質化することにより Fe 等の偏析相が消失し、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の存在率が増加すると同時に結晶粒径が ~100 μm 程度になる。均質化した合金に HDDR 処理を行う工程において、脱水素がほぼ終了した時点で熱処理を終えると、図 3 の透過電子顕微鏡像に示すように、再結合した 0.3 μm 程度の微細 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が一様に生成する。

この微細組織が保磁力を発現させていると考えられる。

Nd-Fe-B 系磁石において、従来の焼結磁石や超急冷磁石粉末の保磁力発現には、Nd₂Fe₁₄B 相の結晶粒径制御と同時に、その粒界に存在する Nd-rich 相やアモルファス相が非常に重要な役割を果たしていると言われている⁽²⁾⁽⁴⁾。図 4 に、HDDR 磁石粉末と焼結磁石、超急冷磁石粉末の組織の模式図を示す⁽⁶⁾。焼結磁石の場合は、～10 μm 程度の Nd₂Fe₁₄B 相の周囲に薄い Nd-rich 粒界相が存在する⁽²⁾。一方、超急冷磁石粉末の場合は、～50 nm 程度の非常に微細な Nd₂Fe₁₄B 相がアモルファス相中に存在する複合組織を有している⁽⁴⁾。これらの磁石の保磁力発現の機構は、焼結磁石の場合が Nd-rich 粒界相が Nd₂Fe₁₄B 相粒界付近の逆磁区発生サイトを低減させる逆磁区の発生抑制型、超急冷磁石粉末の場合が複数の Nd₂Fe₁₄B 相にまたがる磁壁がアモルファス相で移動を妨げられる磁壁のピン止め型と考えられている。これに対して HDDR 磁石粉末の場合は、0.3 μm 程度の微細 Nd₂Fe₁₄B 相が存在する他はその結晶粒周囲に粒界相等はほとんどなく、実質的に Nd₂Fe₁₄B 結晶粒だけから構成されることが詳細な電顕観察の結果明らかとなっている。実際に、Nd₂Fe₁₄B の化学量論組成 Nd_{11.8}Fe_{82.3}B_{5.9} 付近で高特性磁石粉末が得られている。HDDR 磁石粉末の場合は、図 4 のように、焼結磁石や超急冷磁石粉末とは微細構造が異なるためにその保磁力発現の機構も異なる可能性がある。本磁石粉末は、粒界相の存在よりも Nd₂Fe₁₄B 相の結晶粒径が Nd₂Fe₁₄B の単磁区粒径付近であることが保磁力の発生に関係しているものと考えられるが、さらに今後の詳細な研究が期待される。

3. 異方性磁石粉末と結晶配向

Nd-Fe-B 3 元合金の場合、HDDR 処理で磁氣的にはほぼ等方性の磁石粉末が得られる。これは微細再結合 Nd₂Fe₁₄B 相の磁化容易軸(c 軸)の結晶配向性が無く、ランダムな方位に生成しているためである。ところが、Fe の一部を Co で置換し、さらに各種の添加元素 M を添加した Nd-Fe-Co-B-M 合金を HDDR 処理した磁石粉末の磁気特性を調べた結果、

表 1 異方性磁石粉末を用いた代表的な異方性ボンド磁石の磁気特性。

合金組成 Nd _{12.6} Fe _{bal.} Co _{11.6} B _{6.0} M _x	残留 磁束密度 B _r (T)	保磁力 _b H _c (kA/m)	保磁力 _i H _c (kA/m)	最大エネルギー積 (BH) _{max} (kJ/m ³)
M _x =Ga _{0.5}	0.89	800	1064	140.8
=Zr _{0.1}	0.93	512	656	145.6
=Nb _{0.3}	0.89	464	560	132.8
=Hf _{0.1}	0.91	504	672	135.2
=Ta _{0.3}	0.87	464	576	128.0
添加無し	0.86	456	688	95.2

M=Zr, Nb, Hf, Ta, Ga の場合に、適正添加量で異方性ボンド磁石の Br が大きく上昇し、高特性の異方性磁石粉末が得られることが明らかとなった。表 1 に HDDR 処理して得られた異方性磁石粉末を用いた代表的な異方性ボンド磁石の磁気特性を示す。Br が 0.87～0.93 T, _iH_c が 560～1064 kA/m, (BH)_{max} が 128～145 kJ/m³ 程度の特性値が得られる。

磁石粉末が磁氣的に異方性を示すことから、再結合した微細 Nd₂(Fe, Co)₁₄B 相が c 軸方位を揃えて生成していることが考えられるが、この異方性磁石粉末の結晶方位を調査した結果を図 5 に示す⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾。図 5(a)は、異方性磁石粉末の電顕観察による微細組織である。a～k の微細結晶粒について電子線回折により方位解析を行い、その結果を図 5(b)の[100]ステレオ投影図に示した。各 Nd₂Fe₁₄B 結晶粒は、c 軸のみならず、a, b 軸(この場合、a 軸と b 軸は等価)もほぼ同程度に揃っていることがわかる。解析の結果、c 軸方位の分散は立体角で±18°以内であった。このことから、磁石粉末が c 軸異方性をもつことが確かめられた。しかし、さらに隣接した微細結晶粒の各 a, b, c 結晶軸がほぼ揃っている特異な方位関係は、HDDR 処理を行う前の合金中に存在する、すなわち相分解前の Nd₂Fe₁₄B 相の結晶方位が継承されるために生じていると考えられる。

4. HDDR 処理過程の微細組織と結晶配向発現の機構

HDDR 処理後の Nd-Fe-B の 3 元系合金の等方性磁石粉末と Nd-Fe-Co-B-M 合金の異方性磁石粉末の微細組織は、結晶方位を除いてほとんど同じ微細構造を呈している。このため、再結合 Nd₂Fe₁₄B 相が微細化する原因や、結晶配向性が起こる原因を調べるには、HDDR 処理過程の組織を観察する必要がある。

図 6 は、Nd_{12.2}Fe_{82.0}B_{5.8} 合金を 1123 K で 10.8 ks, 0.1 MPa の水素中で熱処理し(a) 60 s, (b) 1200 s 各々真空中熱処理により各々脱水素した後、Ar ガス中で急冷した際の走査電子顕微鏡による組成像である⁽⁷⁾。ほぼ脱水素の初期段階である図 6(a)では、白いコントラストが NdH₂ で灰色のコ

製造法	超急冷法	HDDR 処理法	焼結法
微細組織
Nd ₂ Fe ₁₄ B 結晶粒径	～50 nm	0.3 μm	～10 μm
粒界相	有(アモルファス相)	無	有(Nd-rich 相)

図 4 HDDR 磁石粉末と焼結磁石、超急冷磁石粉末の組織の模式図。

図5 異方性磁石粉末の(a) 電顕観察による微細組織と、a~kの微細結晶粒について電子線回折による方位解析結果を示した(b) [100]ステレオ投影図。

ントラストがFeあるいは Fe_2B である。黒いコントラストは、研摩により組織が脱落したところである。この観察では、 NdH_2 が $10^{-1} \mu\text{m}$ 程度に分散していることがわかる。脱水素過程が進行した図6(b)では、白、灰色、黒のコントラストが観察され、各々 NdH_2 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、Feまたは Fe_2B に対応している。この写真から、 NdH_2 とFeとの界面に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が生成していることがわかり、再結合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の微細化は、 $10^{-1} \mu\text{m}$ 程度に微細化した NdH_2 と関連づけられる。

次に、再結合 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 相の結晶配向発現の機構については、最近いくつかの報告があるが、我々の実験結果を

中心に述べる。上述のように、相分解前の $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 相の結晶方位が継承されているとの仮説に立つと、Co置換と添加元素による結晶方位のメモリーサイトとして以下の可能性はある。すなわち、

- ① 相分解した NdH_2 、Fe-Co、 $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{B}$
- ② 相分解せずに残留した未変態 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 相、
- ③ HDDR現象の過程で生成あるいは構造変化した新たな相(NdH_2 、Fe-Co、 $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{B}$ 、 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ の類似相を含む)

である⁽⁹⁾。添加元素の結晶配向発現への効果に関して、図7に、Nd-Fe-Co-B 4元系合金とさらに0.1原子%Zrあるいは

0.5原子%Gaを添加した5元系合金について、Co量を変化させたときの HDDR 異方性磁石粉末を用いたボンド磁石の磁気特性を示す。 B_r について見ると、5原子%Co以上で三種の合金とも異方性が大きくなっている。ところが、20原子%Co以上で、4元系合金とZr添加合金の異方性がやや低下しているのに対し、Ga添加合金の場合は、異方性の低下は見られない。この結果は、添加元素がZrとGaとでは、結晶配向発現機構に関して全く同一効果ではない可能性もあることを示している。

異方性磁石粉末の HDDR 処理過程の微細組織に関して、図8に、 $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Co}_{11.6}\text{B}_{6.0}\text{Zr}_{0.1}$ 合金を室温から水素中で昇温し、1103 Kで600 s、0.1 MPaの水素中で熱処理後、直ちにAr中で急冷した試料の透過電子顕微鏡による明視野像を示す⁽¹⁰⁾。非常に複雑な組織を呈しているが、写真中の粒状相Aが NdH_2 、BがマトリックスのFe-Coである。D相、E相については正確な同定ができなかった。Aの周囲に存在するリム状相Cは、この試料では同定できなかったが、そ

の後の1103 K脱水素過程が進行した試料を観察した結果 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ と同定され、C相が $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ あるいはそれに近い相であることがわかった⁽¹⁴⁾。しかし、図1で示したように水素中でも温度によって相分解、再結合が起こることから、このリム状相が水素中昇温過程を通じて上記②の相分解せずに残留した未変態 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 相なのか、あるいは水素中昇温～1103 Kの過程で相分解後に既に再結合が起こって生成したものなのかは現在のところ明らかでない。最近の報告でも、未変態 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 相存在の有無については議論がなされている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。今後、3元系合金(等方性磁石粉末)とCo, Zr等の添加合金(異方性磁石粉末)について、微細組織と結晶方位の詳細な比較が必要であり、我々も究明を続けている。

5. おわりに

新しく開発された HDDR 処理法は、合金と水素との相変態を利用して希土類金属間化合物の微細組織制御を行うユニークな製法である。基礎、応用の両面から、工業的のみならず学問的にも興味もたれている。加えてNd-Fe-B系の場

図6 $\text{Nd}_{12.2}\text{Fe}_{82.0}\text{B}_{5.8}$ 合金を1123 Kで10.8 ks、0.1 MPaの水素中で(a) 60 s、(b) 1200 s 各々脱水素した後、Arガス中で急冷したときの走査電子顕微鏡による組成像。

図7 Nd-Fe-Co-B 4元系合金と、0.1原子%Zrおよび0.5原子%Ga添加5元系合金について、Co量変化による HDDR 異方性磁石粉末を用いたボンド磁石の磁気特性。

図8 Nd-Fe-Co-B-Zr合金を室温から水素中で昇温し、1103 Kで600 s、0.1 MPaの水素中で熱処理後、直ちにAr中で急冷した試料の透過電子顕微鏡による明視野像。

合、組織微細化と同時に結晶配向性が出現する点も注目されている。また、異方性磁石粉末としては、新しい製造法で開発されたばかりであり、更なる高特性能化、改善が期待される。

文 献

- (1) J. F. Herbst, J. J. Croat and F. E. Pinkerton: Phys. Rev. B, **29**(1984), 4176.
- (2) M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura and K. Hiraga: IEEE Trans. Magn., **MAG-20**(1984), 1584.
- (3) H. H. Stadelmaier and N. C. Liu: Mater. Lett., **4**(1986), 304.
- (4) R. K. Mishra: J. Mag. Magn. Mater., **54-57**(1986), 450.
- (5) T. Takeshita and R. Nakayama: Proceedings of 10th International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, Kyoto, (1989), 551.
- (6) R. Nakayama, T. Takeshita, M. Itakura, N. Kuwano and K. Oki: J. Appl. Phys., **70**(1991), 3770.
- (7) R. Nakayama and T. Takeshita: J. Appl. Phys., **74**(1993), 2719.
- (8) T. Takeshita and R. Nakayama: Proceedings of 11th International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, Pittsburgh PA., (1990), 49.
- (9) R. Nakayama and T. Takeshita: J. Alloys and Compounds, **193**(1993), 259.
- (10) R. Nakayama, T. Takeshita, M. Itakura, N. Kuwano and K. Oki: J. Appl. Phys., **76**(1994), 412.
- (11) 中山亮治, 武下拓夫: 日本金属学会会報, **32**(1993), 346.
- (12) P. L. Heritier, P. Caudouet, R. Madar, A. Rouault, J. P. Senateur and R. Fruchart: C. R. Acad. Sci. Paris., **299-II**(1984), 849.
- (13) N. Kuwano, M. Itakura, K. Oki, R. Nakayama and T. Takeshita: J. Elect. Micros., **43**(1994), 116.
- (14) 板倉 賢, 山口勝義, 桑野範之, 沖 憲典, 中山亮治, 駒田紀一, 武下拓夫: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1994), 188.
- (15) 崔 判 圭, 上原 稔, 富田俊郎, 広沢 哲, 前原泰裕: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1994), 189.
- (16) 末藤亮太郎, 中村 元, 杉本 諭, 岡田益男, 本間基文: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1994), 190.

略 号

HDDR: hydrogenation decomposition desorption recombination, 水素化相分解脱水素再結合。