論文

カルシウム還元法によるネオジム-鉄-ホウ素系 合金粉末中の酸素およびカルシウム の低減と磁石適応性*

武 谷 要¹ 加 瀬 克 也¹ 浅 川 良 幸²
大 森 賢 次³ 岡 島 靖 弘⁴

Decrease of Oxygen and Calcium in Nd-Fe-B alloy Powders Produced by Reduction-Diffusion Method and their Magnetic Properties

by Kaname TAKEYA¹, Katsuya KASE¹, Yoshiyuki ASAKAWA²,
Kenji OHMORI² and Yasuhiro OKAJIMA³

1. Niihama Research Laboratories, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., Niihama-shi, Ehime 792-0004
2. Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., Ichikawa-shi, Chiba 272-8588
3. Moririca Electronics, Ltd., Yokohama-shi, Kanagawa 245-8501

The reduction-diffusion process using Ca as reducing agent has been practiced industrially in the production of the SmCo₅ type, the Nd-Fe-B type and the Td-Fe-Co type magnetic materials. The advantages of the R-D process are the generally high yield of rare earth metals and the single-stage conversion of a mixture of oxides and metal powders into a product of rare earth alloy powders. On the other hand, its disadvantages are the slightly high contents of O and Ca. These disadvantages are remarkable in the Nd-Fe-B type.

An experimental study was carried out on oxygen and calcium reduction technique for Nd-Fe-B alloy powders produced by reduction-diffusion method using metallic Ca as reductant. One technique is to dope Co or Ni into the raw powders, and another is to reduce Nd content from the atomic ratio of Nd₁₅Fe₇₇B₈. These alloy powders are suitable for the production of Nd-Fe-B sintered magnets and are expected higher magnetic properties.

KEY WORDS : Reduction-Diffusion Method, Neodymium-Iron-Boron Alloy Powder, Oxygen, Calcium, Magnetic Property

1. 緒 言

Nd-Fe-B 系合金は、永久磁石用合金として極めて高い性能を有する合金である。この合金磁石は、ボイスコイルモータや MRI に応用され、最近では自動車用の各種モータ等に用いられ始めるなど、今後さらに用途開発が期待されている。現在、この合金の製造方法としては、主に溶解合金法が用いられている。

希土類合金の製造方法としては、溶解法のほかに、還元拡散法と呼称される方法がある。このプロセスでは、原料に希土類酸化物を用い、鉄粉などの金属粉末と金属カルシウム等の還元剤を混合した後、加熱し、希土類酸化物を金属カルシウムで還元して生成する希土類金属を鉄粉などの金属粉末中に拡散させ、直接希土

類合金粉末を得る¹⁾²⁾。この還元拡散法は、希土類金属製錬の中間産物の 1 つである希土類酸化物を用いて、直接合金化できる経済的方法である。また、Nd-Fe-B 系に代表される希土類合金系焼結磁石の磁石化工程では、原料磁石合金は数 μm に粉碎され、プレス成形、焼結を経て磁石化される。還元拡散法では、直接合金粉末が得られるため、合金粉碎工程が簡略化される特徴を有し、希土類磁石合金の工業生産上、非常に興味深い方法である。

還元拡散法の基礎研究に関しては、熱力学的検討³⁾や還元反応に関する研究⁴⁾あるいは反応拡散における生成相と相成長速度・距離⁵⁾、拡散係数の導出⁶⁾などが行われている。また、還元拡散法の実用材料への応用研究では、原料の選択、得られる合金粉末の組織制御、粒径制御、機能性改良のための必要添加元素の挙動、不可避不純物であるカルシウムや酸素の挙動、さらに、それらを考慮した上で還元拡散法が適用できる組成設計・組織設計の提案等が重要な検討事項と考えられる。

本研究では、カルシウムを用いた還元拡散法における Nd-Fe-B 系合金粉末の製造において、溶解合金法と対比した場合に問題となる合金中の酸素、カルシウムの低減を検討し、磁石への応用ができるプロセス (2 合金法) を開発した。

* 1999 年 4 月 16 日受付 9 月 3 日受理

1. 正会員 住友金属鉱山(株)新居浜研究所

2. 住友金属鉱山(株)中央研究所

3. 工博 住友金属鉱山(株)中央研究所

4. 正会員 工博 (株)モリリカ

[著者連絡先] FAX 0897-37-7173 (住友・新居浜研)

キーワード: 還元拡散法, ネオジム-鉄-ホウ素合金粉末, カルシウム, 不純物, 磁石特性

2. 還元拡散法での不可避な不純物である酸素、カルシウムの低減

2・1 考え方

Nd-Fe-B 系焼結磁石の基本組成は、 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ であり、典型的な合金組織は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相と、ネオジムに富み数%の鉄を固溶した相（以下、ネオジムリッチ相）と、ホウ素に富む $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相からなる⁷⁾。ネオジムリッチ相と $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相は、室温以上では常磁性であり、磁束密度の観点からは、単に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相を希釈しているだけである。しかし、Nd-Fe-B 系焼結磁石は保磁力発現機構が核発生成長機構型であるため、これらネオジムリッチ相と $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相の存在は、保磁力向上の観点から不可欠である⁸⁾。これらの3つの相の中でネオジムリッチ相が最も酸化されやすいことが知られている⁹⁾¹⁰⁾。したがって、カルシウムを用いた還元拡散法により製造される $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 合金の不可避な不純物である酸素を低減するにはネオジムリッチ相の改質を行うことが必要である。そこで本研究では、まず、添加元素による酸素低減効果を明らかにした。添加元素としてはすでに耐酸化性向上効果が報告されているニッケルとコバルトを選択した。次に、ネオジムリッチ相そのものの存在量を低減することによって酸素を低減させることを試みた。ネオジムリッチ相の存在量を低減するには、出発原料のネオジム濃度を下げることと、製造後の合金粉末の希酸処理によるネオジムリッチ相の優先浸出除去について検討した。

また、筆者らは、これまでカルシウムを用いた還元拡散法により作製された $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 合金中のカルシウムの存在量について、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相中のカルシウム濃度は 0.02 mass %、ネオジムリッチ相中のカルシウム濃度は 1.01 mass % である知見を得ている¹¹⁾。合金中の相の存在割合から、このネオジムリッチ相のカルシウム濃度の合計は、合金全体のカルシウム濃度の約 70 % に相当する値であることなどが明らかになっている¹¹⁾。

そこで、本研究における酸素濃度の挙動と同時に、カルシウム濃度の挙動についても明らかにした。

2・2 実験

還元拡散法による Nd-Fe-B 系合金の製造に用いたネオジム原料は、粒度 300 mesh 以下の Nd_2O_3 粉末である。鉄粉末、コバルト粉末は 300 mesh 以下、ニッケル粉末は INCO 社製の粒子径 2 ~ 5 μm のカーボニルニッケル粉を用いた。ホウ素原料はホウ素濃度 19.5 mass % で粒度 200 mesh 以下の FeB 粉末を用いた。コバルトおよびニッケルは、 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77-x}\text{Co}_x\text{B}_8$ および $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77-x}\text{Ni}_x\text{B}_8$ において $x = 1, 2, 3, 5, 9$ の 5 水準で添加した。還元剤として用いた金属カルシウムは、粒度 4 mesh 以下の顆粒状である。また、フラックスとしては、粒度 300 mesh 以下の無水塩化カルシウムを用いた。無水塩化カルシウムの添加は、還元拡散後の反応生成物中の副生酸化カルシウムと余剰金属カルシウム分を湿式処理するとき、合金粉末とカルシウム分との分離性向上に効果がある¹²⁾。金属カルシウムは、酸化物原料の還元当量の 1.5 倍量、無水塩化カルシウムは酸化物重量の 15 % 量とした。これらの原料を目標組成に応じて、生成する合金量が 200 g となるように秤取り、十分に混合した。その混合物を、内径 7 cm、高さ 25 cm のステンレススチール製ルツボに入れ、さらに内径 15 cm、高さ 40 cm のステンレススチール製容器に入れて電気炉に装入し、アルゴンガスで十分置換した。所定温度まで昇温した後、一定時間保持した。保持温度と保持時間は、1,000 $^{\circ}\text{C}$ - 3 h である。昇温保持後、室温まで空冷した反応物を 5 mm 大に粗砕し、脱イオン水中に投入し水中で崩壊させて、スラリー

状にした。その後、脱イオン水中への未溶解カルシウム分をデカンテーション、レパルプ洗浄により沈降分離した後、脱イオン水で洗浄ろ過した。その後、エタノール置換し、真空乾燥して合金粉末を得た。

ネオジムリッチ相の存在量を低減するには、出発物質の設定ネオジム濃度を下げることと、還元拡散後の合金粉末の希酸処理によるネオジムリッチ相の優先浸出除去を検討した。設定ネオジム濃度を下げる場合には、 $\text{Nd}_{15-x}\text{Fe}_{77+x}\text{B}_8$ で、 $x = 0, 1, 2, 3$ の 4 水準で変化させた。ネオジムリッチ相の選択浸出では pH 値の緩衝作用を有する酢酸を用いた。合金粉末の成分分析は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（セイコー電子工業(株)製 SPS-1200）により決定した。酸素分析は、赤外吸収型酸素分析装置（LECO 社製 TC-336）により行った。合金粉末中の存在組織とカルシウムの存在形態の判定は、合金粉末をフェノール樹脂に埋め込み研磨して得られる合金粉末断面の EPMA 分析（(株)日立製作所 X-650）により行った。組織中の EPMA によるカルシウム濃度分析は、WDX 法（波長分散型分光法）により行った。

2・3 結果と考察

2・3・1 添加元素による不純物の低減効果

(1) コバルト添加 コバルト添加に伴う合金相中のコバルト濃度の変化および合金中の酸素濃度、カルシウム濃度を Fig. 1 に示す。コバルト添加量の増大に伴い、主相およびネオジムリッチ相中のコバルト濃度は増大している。コバルト添加量 $x = 5$ 以上では、ネオジムリッチ相中のコバルト濃度は 10.2 mass %、鉄濃度は 1.7 mass % でそれらの和は 11.9 mass % になる。 Nd_3Co のコバルト濃度は 12.0 mass % であり、コバルトと鉄の原子量差が小さいことから、ネオジムリッチ相はコバルトの一部が鉄で置換された Nd_3Co の組成を有する金属間化合物となっているものと思われる。コバルト添加量の増加に伴い、合金中の酸素濃度とカルシウム濃度はいずれも減少している。合金中におけるカルシウムの主な存在形態は、主相およびネオジムリッチ相への固溶であり、最も多く固溶しているネオジムリッチ相にコバルトが固溶ないし金属間化合物化することでカルシウムの固溶濃度が減少したものと考えられる。

(2) ニッケル添加 ニッケル添加に伴う合金相中のニッケル濃度の変化、および合金中の酸素濃度、カルシウム濃度の変化を

Fig. 1 Change of Co and Fe contents in Nd-rich phase and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase by EPMA, and change of O and Ca contents in $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77-x}\text{Co}_x\text{B}_8$ powders produced by reduction diffusion method.
○: Co content in Nd-rich phase,
△: Co content in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase,
□: Fe content in Nd-rich phase,
●: O content in alloy powder,
▲: Ca content in alloy powder

Fig. 2 Change of Ni and Fe contents in Nd-rich phase and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase by EPMA, and change of O and Ca contents in $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77-x}\text{Ni}_x\text{B}_8$ powders produced by reduction diffusion method.
○: Ni content in Nd-rich phase,
△: Ni content in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase,
□: Fe content in Nd-rich phase,
●: O content in alloy powder,
▲: Ca content in alloy powder

Fig. 3 Change of O and Ca contents in $\text{Nd}_{15-x}\text{Fe}_{77+x}\text{B}_8$ Alloy powders produced by reduction-diffusion method.
○: O content △: Ca content

Fig. 2に示す。ニッケル添加量の増大に伴い、主相ないしネオジムリッチ相中のニッケル濃度は増大している。ニッケル置換量 $x = 5 \sim 9$ でネオジムリッチ相中のニッケル濃度は 25 mass % の一定値となる。コバルト添加の場合に $x = 5$ 以上で Nd_3Co が生成したと同様に考察すれば、ニッケル添加の場合の $x = 5$ 以上でのネオジムリッチ相は、 NdNi なる組成を有する金属間化合物からなるものと思われる。ニッケル添加量の増加に伴い合金中の酸素濃度は減少している。しかし、カルシウム濃度は、ニッケル濃度 $x = 1$ から $x = 5$ までは減少しているが、その後は上昇している。Ca-Ni 系状態図と Ca-Co 系状態図¹³⁾を比較すると、Ca-Co 系は金属間化合物を形成しないが、Ca-Ni 系は 4 種の金属間化合物を形成する。カルシウムを用いた還元拡散法における希土類合金の製造においてニッケルが存在すると、カルシウムとニッケルの金属間化合物を介して、カルシウムと希土類成分が置換反応を起こすことが知られている¹⁴⁾。したがって、このニッケル添加 $x = 9$ におけるカルシウム濃度の上昇は、カルシウム-ニッケル金属間化合物の局所的な生成やネオジムリッチ相が NdNi 金属間化合物へと変化することに伴う固溶濃度の変化のほか、上述した置換反応に伴うカルシウム-ニッケル合金の存在などが考えられる。しかし、本試験では、カルシウム濃度そのものが低いため、 $x = 9$ 以上でのカルシウムの増加の原因は特定できなかった。

2・3・2 ネオジムリッチ相量の低減による不純物低減効果

(1) カルシウム還元拡散時のネオジム濃度の調整によるネオジムリッチ相の低減 ネオジム濃度を低下させた実験において、カルシウム還元法により得られた合金のネオジム濃度と合金の酸素濃度およびカルシウム濃度との関係を Fig. 3 に示す。 $x = 0$ から $x = 2$ までは、ネオジム濃度の低下 (x の増加) とともに、酸素濃度とカルシウム濃度は低下しそれぞれ 0.18, 0.07 mass % となった。しかし、 $x = 3$ では、その低下が止まっている。合金粉の断面を観察した結果、 $x = 0$ から $x = 2$ の合金までは鉄が残留しないのに対し $x = 3$ の合金には、未反応鉄が残留していた。その代表的な SEM 写真を Fig. 4 に示す。合金粉内部の濃い灰色の部分が無反応鉄相である。このように、未反応鉄の残存よりネオジム成分の合金化が十分に進行していないことがわかる。つまり、 $x = 3$ の合金では、ネオジムの添加量は減らしたが、合金化に消費されていないネオジム分が合金中に存在していると考

Fig. 4 SEM photograph on the cross section of $\text{Nd}_{15-x}\text{Fe}_{77+x}\text{B}_8$ powder produced by reduction-diffusion method. ($x = 3$)

られる。このことは合金中のネオジムリッチ相そのものが減少していない可能性を示唆するものであり、そのネオジムリッチ相の存在が原因となって、酸素濃度とカルシウム濃度の低下が $x = 3$ の合金で止まったと考えられる。この $x = 3$ の合金において、さらに合金化反応を促進させるためには、反応温度の上昇や反応時間の延長が有効と思われる。また、原料混合物のプレス成型による圧密性を高めることにより、十分な合金化を進行させ、ネオジムリッチ相が低減し、合金中の酸素濃度およびカルシウム濃度が低減する知見を得ている¹⁵⁾。

(2) 希酸処理によるネオジムリッチ相の優先浸出除去 希酸処理に用いる原料合金として、未反応鉄相が存在せず、ネオジム濃度が低い $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{79}\text{B}_8$ を用いた。還元拡散処理後、すでに回収された合金粉末 0.025 kg を脱イオン水でスラリー濃度 250 kg/dm³ とし、このスラリーを攪拌しながら、10 倍に希釈した酢酸水溶液を滴下しながら、pH 5 を 5 分間維持した後、脱イオン水で十分にデカンテーションし、酢酸使用量が減少して、ほぼ一定値となるまで同じ操作を繰り返した。

この操作回数と 10 倍希釈酢酸水溶液の使用量の変化を Fig. 5 に示す。操作繰り返し回数 5 回目に約 7.5 cm³ で一定となった。得られた合金の酸素濃度は 0.13 %, カルシウム濃度は 0.03 % であり、いずれも浸出前の値より大きく低減した。

2・4 まとめ

カルシウムを用いた還元拡散法において $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 系合金を作製する場合、不可避不純物である酸素、カルシウムの低減にコバルトとニッケルの添加が有効であることが確認された。しかし、

Fig. 5 Relationship of between the times of acid washing and consumed volume of acid.

ニッケルの添加は、カルシウムと金属間化合物を形成するため、ニッケル-カルシウム金属間化合物を局部的に形成し、カルシウム濃度を上昇させる可能性が潜在的にある。また、ニッケルの添加はコバルトの添加に比べて磁石特性上において保磁力の低下傾向が大きいので、実用的にはコバルトの添加が有効であると考えられる。ただし、コバルトの添加量は、磁石性能の設計より制限されるという課題がある。

一方、合金中の酸素とカルシウムの存在がネオジムリッチ相の存在に起因することに着目し、ネオジムリッチ相の低減を組成調整と強制的な浸出処理で実施した結果、両者とも酸素濃度とカルシウム濃度の低減に効果があることを確認することができた。しかしながら、この場合には、最終的に用いられる磁石の組成に対してネオジム成分が不足するため、その不足するネオジム成分を補うために、高濃度のネオジムを含有する合金粉末の配合が必要となる。この組成調整用の合金粉末の製造について次の検討を行った。

3. 組成調整用の高ネオジム濃度合金の検討

3・1 考え方

カルシウムを用いた還元拡散法で $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 系合金を製造する場合、不可避不純物となる酸素およびカルシウムを低減するためにコバルトは有望な添加元素である。しかし、その添加量をより少量で効果的に添加すること、あるいは、コバルトフリーでこれらの不可避不純物が低減されることが望まれる。上述したように添加されたコバルトは、ネオジムリッチ相だけでなく主相にも分配される。コバルトの主相への分配は、ネオジムリッチ相の改質に際して余分なコバルト分である。そこで、ネオジムリッチ相量を低減させて、より純粋な主相合金をまず製造し、一方では、不足するネオジム成分を後で補うことを考え、その組成調整用の合金として主相より高濃度のネオジムを含有し、酸素とカルシウムを低減するためにコバルトを添加したネオジム高濃度-コバルト含有合金粉末の作成を検討した。

ネオジムリッチ相は金属間化合物化することで低酸素化の傾向があり、かつ、コバルトを成分に有することで低カルシウム化が可能であると推測し、カルシウムを用いた還元拡散法で以下の試験を検討した。ジスプロシウムは、鉄と金属間化合物を形成すること、磁石特性制御に有効であるため添加元素として取り上げた。Nd-Fe-B 系統結磁石は、ネオジムとジスプロシウムの比率を適当に選ぶことによって、目的とする用途に適した磁気エネルギー積と保磁力の組み合わせが設計される⁹⁾。

3・2 実験

試験組成は、金属間化合物 RT_2 (R: 希土類金属, T: 3d 遷

移金属) を想定し、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2$ で $x = 0, 0.3$ の 2 水準、各々の x に対して、 $y = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ の 4 水準の合計 8 水準とした。

原料および製造条件は 2・2 「実験」と同様である。

3・3 結果と考察

コバルト添加量に対する合金中の酸素濃度の変化を Fig. 6、カルシウム濃度の変化を Fig. 7 に示す。コバルト添加量の増加に伴い酸素濃度、カルシウム濃度ともに減少した。 $y = 0 \sim 0.10$ までは緩やかに減少し、 $y = 0.15$ で急激に減少した。 $\text{Nd}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_2$ の代表的な合金断面の SEM 写真を Fig. 8 に示す。EPMA による定量分析の結果、Fig. 8 中に示したように、 R_3T 、 RT_2 、 R_2T_{17} で表される金属間化合物が同定できた。EPMA による定量分析により確認された金属間化合物を Table 1 に示す。

Fig. 6 Relationship between Co and O contents in $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2$ powders produced by reduction-diffusion method.

Fig. 7 Relationship between Co and Ca contents in $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2$ powders produced by reduction-diffusion method.

Fig. 8 SEM photograph of the cross section of $\text{Nd}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_2$ powders produced by reduction-diffusion method.

Table 1 Intermetallic compounds appearing in $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2$ powders produced by reduction diffusion method.

○ : existing, × : Non-existing,

Composition		Intermetallic compounds			
x	y	R	R_3T	RT_2	R_2T_{17}
0	0	○	×	×	○
	0.05	○	×	×	○
	0.10	○	○	×	○
	0.15	×	○	×	○
0.3	0	○	×	○	×
	0.05	×	○	○	○
	0.10	×	○	○	○
	0.15	×	○	○	○

Table 2 Magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets.

Type of alloy	Content (%)							Magnetic properties		
	Nd	Dy	B	Co	Fe	O	Ca	Br(T)	iHc(kA/m)	BHmax(kJ/m)
Alloy ① produced by R/D method	27.8	1.01	1.23	-	bal.	0.14	0.04			
Alloy ② produced by R/D method	35.4	0.88	-	13.3	bal.	0.11	0.02			
A-alloy(①/②=80/20)*	29.3	0.98	0.98	2.66	bal.	0.13	0.04	1.32	1005	330

* blending ratio, R/D: reduction-diffusion,

ジスプロシウムを添加しない場合, $y = 0.10$ から $y = 0.15$ にかけて, もっとも酸素濃度が顕著に低下し, そのときの組織は, 希土類のみの R 相が消滅し, R_3T 相が生成していることがわかった。

3・4 まとめ

ネオジムリッチ相を低減させてより純粋な主相合金を製造し, 不足したネオジム成分を補うためにそれとは別の NdFe_2 を想定した高濃度のネオジムを含有し, コバルトおよびジスプロシウムを添加した合金粉末の製造を試みた。その結果, $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2$ で示される目的組成の合金粉末が還元拡散法で製造可能であることを確認した。不純物の酸素とカルシウムはコバルト添加により $y = 0.15$ 以上で効果的に低減させることができた。また, ジスプロシウム添加により, 酸素とカルシウムはより一層低減された。

4. 2 合金法による磁石化試験

4・1 実験

これまでの知見を元に, 実用組成を想定し, 低ネオジム濃度の主相系合金と高ネオジム濃度の組成調整用の合金を還元拡散法で製造した。原料および製造条件は 2・2「実験」と同様である。得られた 2 種類の合金粉末を所望の組成に配合し磁石用原料合金粉末とした。以下, このような合金粉末製造法を 2 合金法, 一度に製造する方法を 1 合金法と呼ぶことにする。磁石製造条件は, 窒素ガスによるジェットミル粉碎によりフィッシャー平均粒子径 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ に粉碎し, 15 kOe の横磁場印加中, 100 kgf/cm^2 で加圧成型後, $1,050 \sim 1,140^\circ\text{C}$ で 2 h の焼結を行い, さらに 620°C で 1 h の熱処理を行った。焼結と熱処理は 10^{-5} torr 以下の真空中で行った。磁化測定は, 印加磁場 70 kOe のパルス着磁後, Cioffi 型自記磁束計により最大印加磁場 20 kOe で行った。原料合金としての耐酸化性を 2・2 実験で作製したコバルト添加合金と比較した。評価方法は, 合金粉 5 g を 20 cc の秤量瓶に入れ, 80°C , 相対湿度 70% の雰囲気中に保持し重量増加率の時間変化を

Fig. 9 Change of weight gain of $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77-x}\text{Co}_x\text{B}_3$ ($x = 0 \sim 9$) and A-alloy powders in a atmosphere at 80°C with 70% relative humidity.

求めた。

4・2 結果と考察

製造した 2 種類の合金とそれを用いて作製した焼結磁石の磁石特性をまとめたものを Table 2 に示す。配合された原料合金 (A-alloy) は, 酸素濃度 $0.13 \text{ mass}\%$, カルシウム濃度 $0.04 \text{ mass}\%$ であり, 還元拡散法により製造される磁石組成の Nd-Fe-B 系合金粉末としては, 非常に低い不純物濃度であることがわかる。磁石特性は, 最大エネルギー積 330 kJ/m , 保磁力 1005 kA/m であり, 実用磁石として十分な特性が得られている。また, 耐酸化性の評価結果を Fig. 9 に示す。2 合金法による A-alloy は, コバルト添加量 $x = 3$ に相当するコバルト濃度の合金粉末であるにあるにもかかわらず, 1 合金法のコバルト添加量

$x = 5 \sim 9$ 間の耐酸化性を有する合金である。これは、2 合金法によるコバルト添加が高ネオジム組織に効果的に機能していることがわかる。

5. 結 言

カルシウムを用いた還元拡散法による Nd-Fe-B 系合金粉末の作製において、溶解合金と対比して問題となる酸素、カルシウムの低減について研究を行った。結果は以下のように要約される。

(1) コバルトまたはニッケルを $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77-x}(\text{Co}, \text{Ni})_x\text{B}$ で、 $x = 0 \sim 9$ の範囲で添加した。コバルト、ニッケルともに添加量の増大とともに酸素、カルシウムともに濃度が低下した。しかし、この場合、磁石特性と添加量の関係で不純物の低減が制約されることになる。

(2) 合金中の酸素とカルシウムの濃度はネオジムリッチ相の存在に起因するため、不純物濃度の本質的低減としてネオジムリッチ相の低減を試み、目標組成上のネオジム調合品位の低減と合金化後のネオジム合金の酸処理による余剰 Nd の浸出除去を検討した。その結果、いずれも酸素、カルシウムともに低下した。しかし、この場合、磁石組成に対しネオジム成分が不足するため、別途高ネオジム濃度合金の添加が必要になる。

(3) 高ネオジム濃度合金粉末の合成ではネオジム、鉄に加えてコバルト、ジスプロシウムを添加して作成した。試験組成を NdFe_2 と想定した高濃度のネオジムを含有し、コバルトおよびジスプロシウムを添加した合金粉末をカルシウムを用いた還元拡散法で製造した結果、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2$ 合金において $y = 0.15$ 以上で効果的に酸素とカルシウムを低減できた。また、ジスプロシウムを添加することで酸素とカルシウムはより一層低減される。

(4) 上記の知見を元に、低 R 組成 (R 希土類金属) の主相系合金と高 R 組成の合金粉末を製造し、混合して磁石組成とする方法 (2 合金法) の磁石化評価を行った。その結果、良好な磁石性能が得られた。また、耐酸化性についてコバルト添加合金の添加量と比較すると、2 合金法の場合、コバルト濃度 3 % でも、一度に合金粉末を製造する方法 (1 合金法) のコバルト添加量 5 ~ 10 % と同等の耐酸化性を有することがわかった。

引 用 文 献

- 1) Cech, R. E. : U. S. Patent No. 3, 625, 779, (1971)
- 2) Cech, R. E. : J. of Metals, Feb., p. 32-35, (1974)
- 3) 齊国均・板垣乙未生 : 東北大学選研報, Vol. 43, No. 1, p. 53-65, (1987)
- 4) Gu, H. Z. and Yu, Y. P. : Kexue Tongbao, Vol. 29, No. 4, p. 460-464, (1984)
- 5) Qi, G., Hino, M., and Yazawa, A. : Materials Transactions, JIM, Vol. 31, No. 6, p. 463-470, (1990)
- 6) 宋昌彬・小川 修 : 資源と素材, Vol. 106, No. 12, p. 761-767, (1990)
- 7) Sagawa, M., Fujimura, S., Togawa, N., Yamamoto, H. and Matsuura, Y. : J. Appl. Phys. 55, p. 2083, (1984)
- 8) Sagawa, M. : 日本応用磁気学会誌, Vol. 9, No. 1, p. 25-31, (1985)
- 9) Sagawa, M. and Hirotsawa, S. : 応用物理, Vol. 61, No. 3, p. 234-240, (1992)
- 10) Ootsuki, E. : Tokin Technical Review, No. 19, p. 8-18, (1993)
- 11) 武谷 要・村上 旭・青木重紀代・岡島靖弘 : 資源と素材, Vol. 115, No. 7, p. 535-541, (1999)
- 12) 岡島靖弘・次出康裕・岡田修二・武知 環 : 日本特許 1702544, (1992)
- 13) Massalski, T. B. : Binary Alloy Phase Diagrams, Vols. 1 and 2, American Society for Metals, (1986)
- 14) 李自強・安田清隆・板垣乙未生 : 資源と素材, Vol. 106, No. 12, p. 761-767, (1990)
- 15) Takeya, K., Kase, K., Asakawa, Y. and Ohmori, K. : Proceedings of the International Symposium on Value Addition Metallurgy, TMS, San Antonio, February, p. 313-323, (1998)