

## ネオジウム磁石の水素吸蔵脱離反応の解明

### Study on the Process of Hydrogen Absorption and Desorption on the Neodymium Magnet

河辺 雅義, 柳澤 輝明, 近藤 祐一, 豊蔵 浩之

Masayoshi Kawabe, Teruaki Yanagisawa, Yuichi Kondo, Hiroyuki Toyokura

株式会社日東分析センター

Nitto Analytical Techno-center Co., Ltd.

**概要：** Nd-Fe-B 系磁石等の希土類磁石のリサイクル処理等では、希土類金属への還元処理を施す。この場合のプロセス最適化には、処理の各段階における生成物を把握することが重要である。今回、粉末状ネオジウム磁石を試料とし、その高温水素による還元反応の生成物の確認を試みた。実験では BL08B2 粉末 X 線回折を利用し、生成物同定の可能性を検討した。

**キーワード：** ネオジウム磁石, HDDR(Hydrogen-Disproportionation-Desorption-Recombination) 反応, HD(Hydrogen-Disproportionation) 反応

#### 背景と研究目的

高温条件下での水素雰囲気での還元処理を施した、粉末状ネオジウム磁石の相構造の評価を行った。ラボの粉末 X 線回折装置を用いて結晶相の定性的評価を試みたところ、NdH<sub>2</sub> 相と Fe 相の存在が確認された。これは、Nd-Fe-B 系ボンド磁石などの製造工程において採用されている水素化-不均化-脱水素-再結合 (Hydrogen-Disproportionation-Desorption-Recombination, 以下 HDDR と記す) 反応の途中に現れる相と同様である。このため、粉末状ネオジウム磁石の還元処理工程においても、水素化-不均化 (Hydrogen-Disproportionation, 以下 HD と記す) 反応が生じている可能性が指摘された。

一般に、ネオジウム磁石の HD 反応は、次式で表される。



今回の評価対象とした粉末状ネオジウム磁石をラボの粉末 X 線回折装置で評価した結果、NdH<sub>2</sub> および Fe の各結晶相の存在は確認されたが、Fe<sub>2</sub>B 相に相当する回折信号は検出されなかった。

このラボ実験の結果から、以下の 3 つの仮説を立てた。

#### (1) 仮説 1

通常予想の HD 反応とは異なる、別の化学反応が生じている。この場合、式 (1) で与えられる化学反応とは異なる相が生成されている可能性がある。

#### (2) 仮説 2

HD 反応と同様に Fe<sub>2</sub>B 相が生成する。ただしラボの粉末 X 線回折装置で評価を行った場合、装置が示す角度分解能性能から、共存する  $\alpha$ -Fe 相との分離評価が不可能である。両者の回折信号が重なってしまい分離評価できなかった。

#### (3) 仮説 3

Fe<sub>2</sub>B は存在するが、粒子サイズが小さく、アモルファス構造となっている。このため、回折ピークとして捉えることができなかった。

仮説 1 であれば、HD 反応とは異なる化学反応が生じている可能性が考えられる。仮説 2 であれば、より角度分解能の高い粉末 X 線回折測定を実行することで、近接する回折ピークどうしを分離評価できる可能性がある。仮説 3 であれば、加熱アニール処理を施すことで、結晶化が進む可能性がある。アニール処理の結果、粉末 X 線回折測定で信号が検出される可能性がある。

以上の仮説を検証する目的で、SPring-8 BL08B2の粉末 X 線回折装置を利用して実験を試みた。

## 実験

BL08B2での実験で使用した光学系は、シリコン二結晶分光器および分光器前後に配置されたロジウムコート X 線ミラーの構成である。試料位置におけるビームサイズは、水平および鉛直それぞれの方向において、0.6 mm および 1 mm である。下流ミラーによって鉛直方向におけるビーム集光を行っている。シリコン二結晶分光器における Si 111 対称反射を用いて選択した X 線波長は 0.7698 Å である。この波長値についてはエネルギー校正を行った結果であり精密な値である。

X 線回折信号の測定には、実験ハッチ 2 の粉末 X 線回折装置を使用した。測定配置としては、反射配置および透過配置の両方を利用した。

反射配置では、装置専用の平板型ホルダーを用い、その表面に粉末試料を薄く搭載させた。透過配置は、硝子キャピラリに充填したものをを用いて測定を行った。

いずれもスピナー装置により、試料充填の仕方に伴う結晶配向性の影響を低減するようにした。

回折信号の記録には、イメージングプレート（富士フィルム製 BAS-SR2040）を用いたデバイーシェラーのカメラ配置を利用した。試料からフィルムまでのカメラ長は反射配置の場合 494.7 mm、透過配置の場合 497.6 mm であった。回折角度の校正には NIST640C のシリコン粉末を用いた。

反射配置の試料については、平板型試料ホルダー上に薄く載せた後、カプトンフィルムにて表面を封止し、酸化反応が生じないように注意を払った。

試料は次の 4 種類のネオジウム磁石試料を準備した。試料の前処理に関しては、酸素濃度等の条件をコントロールしたグローブボックス内で行っている。

### (1) 試料 1

高温条件下で水素処理を施した粉末試料。

### (2) 試料 2

試料 1 と同じ条件で作成したもの。

これは作成条件の再現性確認の目的で準備した。

### (3) 試料 3

試料 1 の粉末を、酸素遮断の下で 200°C で 1 時間、アニール処理を施したもの。

### (4) 試料 4

試料 1 の粉末を、酸素遮断の下で 200°C で 4 時間、アニール処理を施したもの。

試料 3 および 4 は、仮説 3 を検証する目的で準備したものである。またキャピラリ充填試料として準備したものは試料充填時の調整の失敗により試料 1 のみであった。

## 結果および考察

反射配置で測定を行った結果を Fig. 1 に示す。α-Fe 相の 110 反射に相当する回折ピーク付近を拡大表示したものである。Fe<sub>2</sub>B 相が存在する場合、その相に帰属される回折ピークが回折角  $2\theta = 22^\circ$  付近に現れるはずである。

試料 1 および 2 に関しては、比較対称性のあるプロファイルを示しているが、このプロファイル上では複数ピークの重なりは認められなかった。メインピークの裾野領域の歪んだプロファイルは、カプトンフィルムによる封止が十分ではないために酸化反応が生じたためかも知れない。また横軸の回折角度方向におけるピーク位置の不一致に関しては、試料相互の表面位置の不一致が原因と考えられる。このため回折角度の原点オフセットが試料ごとに異なった可能性がある。以上の測定上の要因を補正処理するための追加実験や検証実験までは今回は実行できなかった。

アニール処理を施した試料 3 については、試料 1 および 2 に対してプロファイルの変化を確認した。メインピークが 2 つに分かれており、異なる結晶相の存在を反映している可能性がある。さらにアニール処理時

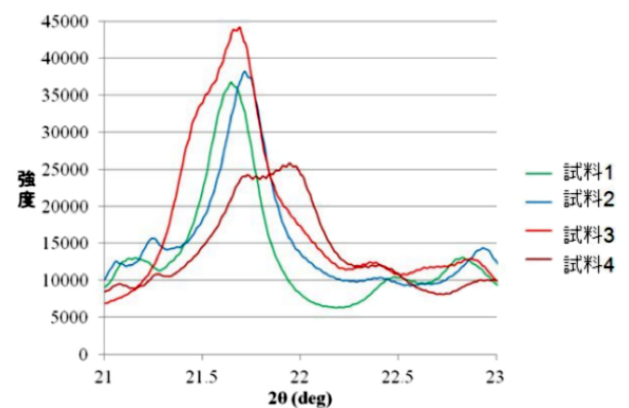


Fig. 1. X-ray diffraction peak for samples (reflection mode diffraction).

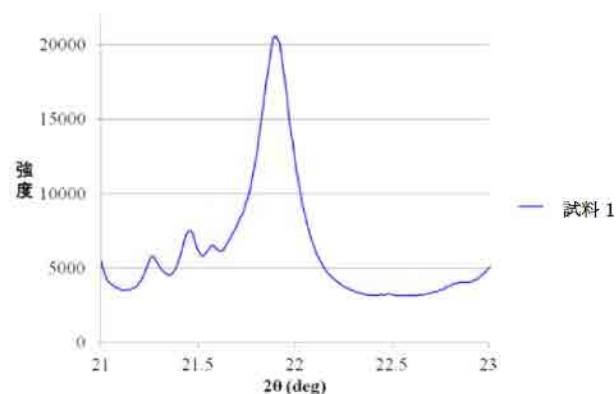


Fig. 2. X-ray diffraction peak for sample 1 (transmission mode diffraction).

間を長く施した試料4でも2つの回折ピークが確認された。

以上の結果より仮説3の可能性が考えられたが、 $\text{Fe}_2\text{B}$ 相の存在を議論するには、再現性の確認実験が必要であると判断した。またアニール処理時間を更に細かく変えた試料を準備し、プロファイルの変化の挙動を確認する必要がある。角度位置を正確に決定するためには、試料表面の高さ位置を揃えた条件下で測定を行う必要があると考えられる。

透過配置において測定を行った試料1についても、同じ角度領域を拡大表示したものをFig. 2に示す。横軸方向の回折角度については校正済みの結果となっている。やはりメインピークはシングルピークのプロファイルであり、 $\text{Fe}_2\text{B}$ の角度位置においてピークは確認されなかった。

### 今後の課題

反射配置により測定を行った結果では、アニール処理による回折プロファイルの変化が認められた。しかしながら、仮説についての正確な結論を出すには、アニール処理時間に対するプロファイル変化の挙動を確認するための実験や、透過配置法による測定の実行を行うべきであると考えられる。特にキャピラリ充填試料による透過配置の場合は、反射配置と比較しても精度良く回折角度位置を決定可能であると考えられる。 $\text{Fe}_2\text{B}$ 相の同定を正確に行うためにも、キャピラリを用いた透過配置を採用すべきである。今後仮説を検証するための実験を検討したい。

### 事業への貢献

今回の結果では、期待した結論を導けなかったが、粉末回折の試料準備に関する注意点・手順について明らかにする事ができ、今後メカニズム解明に繋げて行きたい。また、代行測定という手段を利用する事で、測定専任者を置かずとも有用な知見が得られる為、こちらも今後活用したい。