

Mechanical Properties and Microscopic Structures of Corrosion-Resistant Rare-Earth Magnets



尾崎 由紀子
Yukiko Ozaki

ハイテック研究所 新素材研究センター 主任
研究員(樹長)・理博



福田 泰隆
Yasutaka Fukuda

ハイテック研究所 新素材研究センター 主任
研究員(樹長)



岩崎 義光
Yoshimitsu Iwasaki

ハイテック研究所 LSI研究センター 主任
研究員(課長)



下斗米 道夫
Michio Shimotomai

ハイテック研究所 新素材研究センター長(部長)・工博



北野 葉子
Yoko Kitano

技術研究本部 分析・物性研究センター



下村 順一
Jun-ichi Shimomura

技術研究本部 分析・物性研究センター 主任
研究員(課長)

要旨

$Nd_{15}(Fe_{0.7-x-y}Co_{0.3}Ni_xTi_y)_{77}B_8$ 系磁石の抗折力および剛性率を評価し、機械的性質と微視組織との関係を考察した。磁気特性と耐食性が両立する $x=0.1$, $y=0.015$ の組成付近で、抗折力の向上が顕著で 392 MPa に達した。この値は、Nd-Fe-B 系磁石 (158 MPa) の 2 倍強、Sm-Co 磁石 (98 MPa) の 4 倍である。同組成の焼結磁石の微視組織を SEM および高分解能 TEM により観察し、結晶粒の微細化と主相粒内および粒界にナノサイズの TiB_2 粒の析出が確認された。粒内 TiB_2 粒は主相 $Nd_2TM_{14}B_1$ とセミコヒーレントなナノ複合材を形成し、粒界 TiB_2 粒は主相結晶粒界に沿って析出していた。抗折力の改善は、粒内にナノ分散した TiB_2 による分散強化および粒界の TiB_2 による結晶粒の微細化と亀裂伝播の阻止効果によるものと推測される。

Synopsis:

Bending strength and elastic moduli were measured for corrosion-resistant $Nd_{15}(Fe_{0.7-x-y}Co_{0.3}Ni_xTi_y)_{77}B_8$ sintered magnets. At the composition of $x=0.1$ and $y=0.015$, the bending strength showed a value of 392 MPa, much higher than 98 MPa of the Sm-Co magnet or 158 MPa of Nd-Fe-B magnet. Microscopic observations with SEM and high-resolution TEM clarified that Ti addition brought forth a decrease in the grain size and that nano-sized precipitates of TiB_2 were present intergranularly and intragranularly. The intragranular TiB_2 precipitate with the habit plane $\{10\cdot1\}$ was semi-coherent to the main phase of $Nd_2TM_{14}B_1$. The intergranular TiB_2 presumably acts as an inhibitor against grain growth. It is considered that the improvement of bending strength in the Ti doped Nd-TM-B magnet is attributed to a increase in the fracture energy because of nano-sized precipitates of TiB_2 .

1 はじめに

Nd 磁石をはじめとする希土類焼結磁石は、高い BH 積を有し、高性能化、小型化および低騒音化の進む磁気応用機器に應用され、現在 OA・FA 機器のボイスコイルモーター、小型サーボモーター等小型部品を中心に年率 20% 以上の割合で生産を伸ばしている。小型部品に搭載される数ミリオーダーの磁石は、焼結材を機械的に切断あるいは研磨加工することによって製品寸法に仕上げられる。加工工程における焼結材の割れ・欠けは生産性を落とすため、材料特性として、磁気特性だけでなく機械的強度が要求されている。

川崎製鉄では、従来の Nd-Fe-B 磁石の欠点である耐食性の低い点と高温での磁気特性劣化を克服した Nd 磁石の開発を目的に研究開発を行い、Fe を Ni, Co で複合置換し、さらに Ti を微量添加することにより、耐食性および耐熱性が両立することを見いだしている¹⁾。現在、 $Nd_{15}(Fe_{0.585}Co_{0.3}Ni_{0.1}Ti_{0.015})_{77}B_8$ 組成で、 H_c 800 kA/m、

$(BH)_{max}$ 207 kJ/m³, T_c 823 K の耐食性磁石を実現している。

本報告では、 $Nd_{15}(Fe_{0.7-x-y}Co_{0.3}Ni_xTi_y)_{77}B_8$ 焼結磁石の機械的強度を中心に記述し、微視組織観察によって得られた知見²⁾をもとに強度機構を考察する。

2 実験

$Nd_{15}(Fe_{0.7-x-y}Co_{0.3}Ni_xTi_y)_{77}B_8$ 合金は、高周波溶解によって作製し、これを 32 メッシュ以下まで粗粉碎した後ジェットミルにて平均粒径 2.5 μm の微粉とした。つづいて 1.2 T の横磁場中 200~300 kPa の圧力で成形し、1 273~1 323 K, 1×10^{-3} Pa で 2 時間焼結し、急冷して試料を得た。磁気測定は、直流磁気磁束計によって $4\pi I-H$ 曲線を描き評価した。

抗折力は、3 点曲げ試験により測定した。測定は、寸法 5 mm ×

* 平成 4 年 1 月 8 日原稿受付

5 mm×20 mm の試料を用い、スパン長 10 mm で行った。破断面は走査電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。動的弾性率 (ヤング率 E 、剛性率 G) は、周波数 2 MHz、試料長 8.6 mm の条件で、超音波パルス法 (シングア라운드法) によって求めた。

3 結果および考察

3.1 磁気特性および機械的特性

Fig. 1 に、Ti 濃度 $y=0.015$ 一定とした $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{0.685-x}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_x\text{Ti}_{0.015})_{77}\text{B}_8$ における保磁力 iH_c 、抗折力、ヤング率 E および剛性率 G の Ni 濃度依存性を示した。 iH_c は Ni 濃度とともに徐々に減少するものの、 $x \leq 0.1$ で $iH_c \geq 800$ kA/m となった。抗折力は $x=0.01$ で最大となり、 E および G は組成によらず一定であった。

Fig. 2 に、Ni 濃度 $x=0.1$ 一定とした場合の Ti 濃度 y と iH_c 、抗折力、 E および G の関係を示した。 iH_c と抗折力は $y=0.013$ -

0.015 で極大となり、 E および G の組成による変化は見られなかった。

焼結材の耐食性および磁気特性が、Ni5~20%、Co30% 以上の複合置換領域で、共に改善されることは、すでに報告した¹⁾。 iH_c および抗折力が両立する $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{0.685}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.015})_{77}\text{B}_8$ 組成近傍は、上記の組成領域と合致する。本組成磁石の耐食性は腐食試験および電気化学的測定により確認されており²⁾、磁気特性、耐食性および機械的特性すべてを満足する組成であることが判明した。

Photo 1 は、 $x=0.1$ 、 $y=0.015$ での抗折力試験の破断面の SEM 像である。粒内破壊と粒界破壊の両モードが見られ、延性破壊に特有のデンプル (凹み) は認められず、粒内・粒界いずれも脆性破壊であった。材料の脆性破壊を定式化した Griffith の理論⁴⁾ によれば、破壊強度 σ とヤング率 E との関係は次式で表される。

$$\sigma = (2E\gamma_0/a)^{1/2}/Y \dots \dots \dots (1)$$

Y は、初期亀裂および試料形状で決まる無次元因子、 γ_0 は破壊表面エネルギー、 a は初期亀裂の長さである。(1) 式より、本実験にお

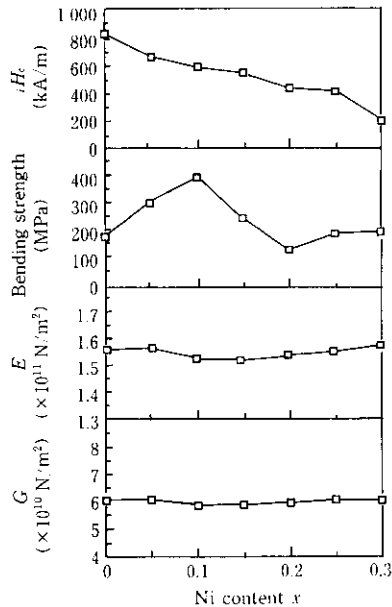


Fig. 1 Ni concentration dependence of the intrinsic coercivity iH_c , bending strength, Young's modulus E and shear modulus G for $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{0.6-x}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_x\text{Ti}_{0.015})_{77}\text{B}_8$ sintered magnets

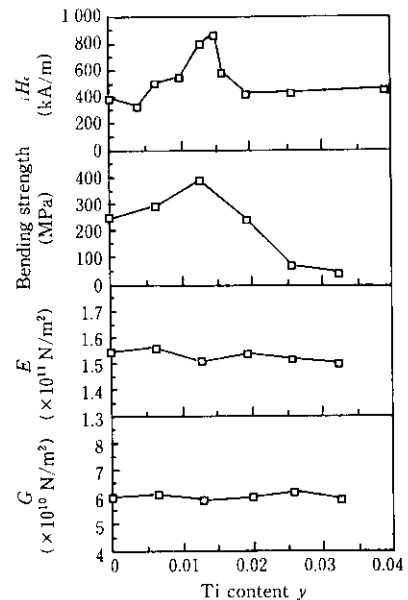


Fig. 2 Ti concentration dependence of the intrinsic coercivity iH_c , bending strength, Young's modulus E and shear modulus G for $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{0.6-y}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_y)_{77}\text{B}_8$ sintered magnets

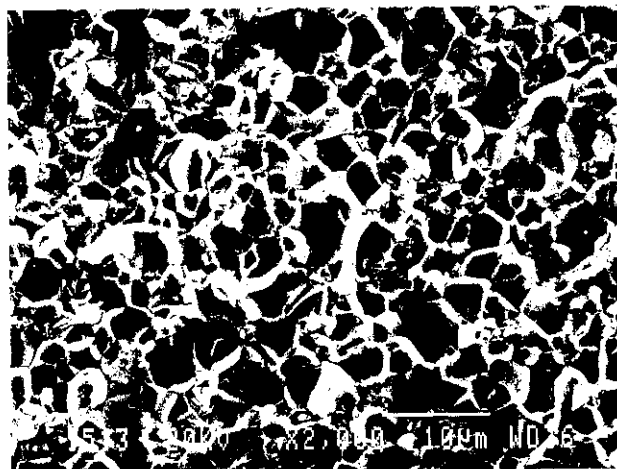


Photo 1 Fractured surface of a $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{0.585}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.015})_{77}\text{B}_8$ sintered magnet

Table 1 Mechanical properties for rare-earth sintered magnets

| | $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{0.585}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.015})_{77}\text{B}_8$ | $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ | $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ |
|---|---|--|-----------------------------|
| Bending strength (MPa) | 392 | 158 | 98 |
| Young's modulus E ($\times 10^{11}$ N/m ²) | 1.5 | 1.5 | no data |
| Shear modulus G ($\times 10^{10}$ N/m ²) | 5.8 | 6.1 | no data |
| Poisson ratio | 0.29 | 0.26 | no data |

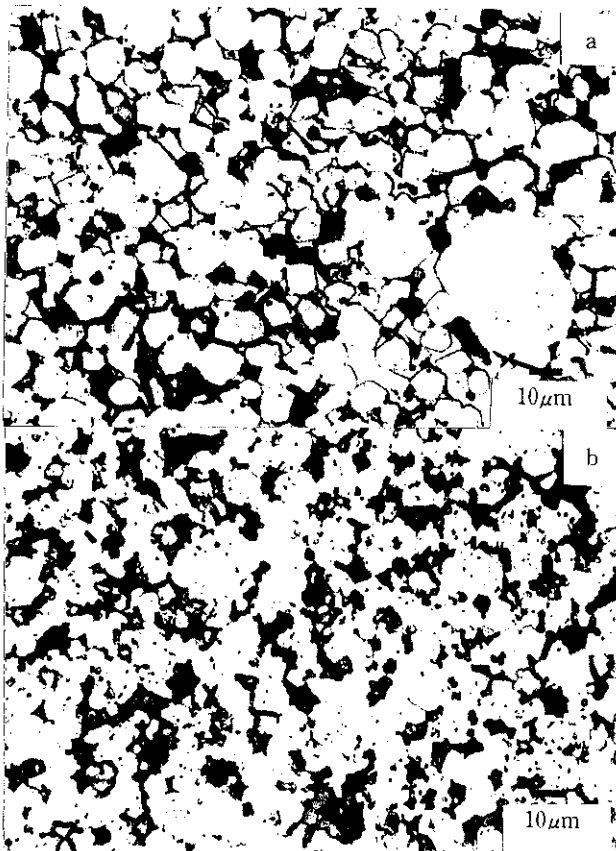
いて $x=0.10$, $y=0.015$ の組成付近で、ヤング率ではなく抗折力が改善された要因は、主に破壊表面エネルギーの増大であると推測される。

Table 1 は、 $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{0.585}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.015})_{77}\text{B}_8$, $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ および $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 各焼結磁石の機械的特性を比較したものである。Ti 微量添加の Ni および Co 複合置換材は、抗折力の改善が著しいことが分かる。

3.2 微視組織

光学顕微鏡、走査電子顕微鏡および高分解能電子顕微鏡による微視組織観察をもとに、 $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{0.585}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.015})_{77}\text{B}_8$ 焼結材の微視組織と機械的強度との関係を Ti 添加効果に着目して考察する。

Photo 2 は、 $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{0.6-y}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_y)_{77}\text{B}_8$ 焼結材 ($y=0$ および $y=0.015$) の組織写真である。Ti 添加により粗大粒が減少し結



a. Ti content $y=0$
b. Ti content $y=0.015$

Photo 2 Micrographs of $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{0.6-y}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_y)_{77}\text{B}_8$ sintered magnets

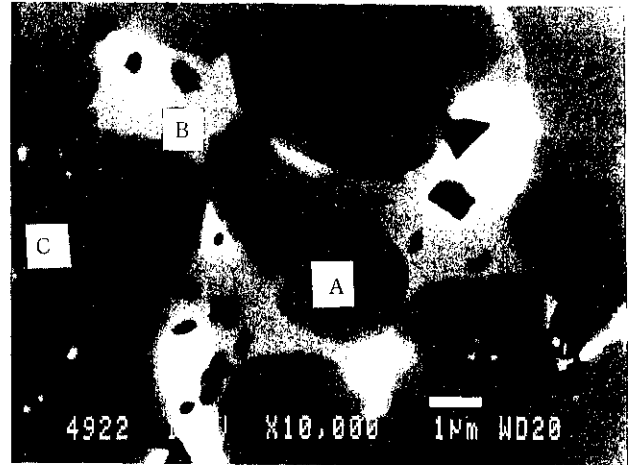


Photo 3 Backscattered electron image of the $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{0.585}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.015})_{77}\text{B}_8$ sintered magnet (Nd_2TM (=Fe, Co, Ni)₁₄B₁, phase A; α' -Nd, phase B; and TiB_2 , phase C)

晶粒径が均一化する。Nd-Fe-B 系磁石の磁区反転機構は、結晶粒界近傍などに発生する逆磁区核を中心に進行するニュークリエーションタイプであり⁹⁾、結晶粒の微細化が iH_c 向上に有効とされている¹⁰⁾。 $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{0.6-y}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_y)_{77}\text{B}_8$ においても、 $y=0.015$ での iH_c の増加は、結晶粒径の微細化と対応づけられる。

Photo 3 は、 $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{0.585}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.015})_{77}\text{B}_8$ の反射電子像である²⁾。灰色 (A) が主相 Nd_2TM (=Fe, Co, Ni)₁₄B₁、粒界の白色 (B) が α' -Nd および $\text{Nd}_2\text{TM}_4\text{B}_1$ 、主相粒内および粒界に分散して見られる黒色の析出相 (C) は TiB_2 相であった。Photo 2b に見られた結晶粒の微細化は、適度の TiB_2 相の粒界への析出が、焼結時の粒成長を抑制し結晶粒の微細化をもたらしたものと考えられる。

Photo 4 は、上記組成の試料中における結晶粒内の TiB_2 相の透過電子 (TEM) 像および回折像である²⁾。結晶構造は六方晶であり、 $\{10\cdot0\}$ 晶癖面を持って析出している。極点図によれば、 TiB_2 の $\{10\cdot1\}$ が主相である正方晶 $\text{Nd}_2\text{TM}_4\text{B}_1$ 相の $\{101\}$ と平行であり、各面間隔は 2:7 となった。これらの結果をもとに Fig. 3 に、粒内相の析出状態を模式的に示した。 TiB_2 の $\{10\cdot1\}$ は 7 層ごとに、主相の $\{101\}$ は 2 層ごとに互いに連続しセミコヒーレントである。また、TEM 観察をとおして、粒内を走るクラックの TiB_2 近傍でのピン止め現象が認められた。

近年、セラミックスでは、 Si_3N_4 中の SiC 、 Al_2O_3 中の SiC など、析出相および母相の結晶面が連続的で原子レベルの結合によって複合化し、これに伴う靱性強度・破壊強度が 2~4 倍に向上する分散強化機構が注目されている^{11,12)}。合金系では、 γ -TiNi 中に母相とコヒーレントな Ti_2Ni 相が析出し、高温でのクリープ強度の増大をもたらすとの報告がある¹³⁾。従来材料の高靱性化プロセスとして知られる固溶強化、ミクロンサイズの第 2 相による析出強化などとは

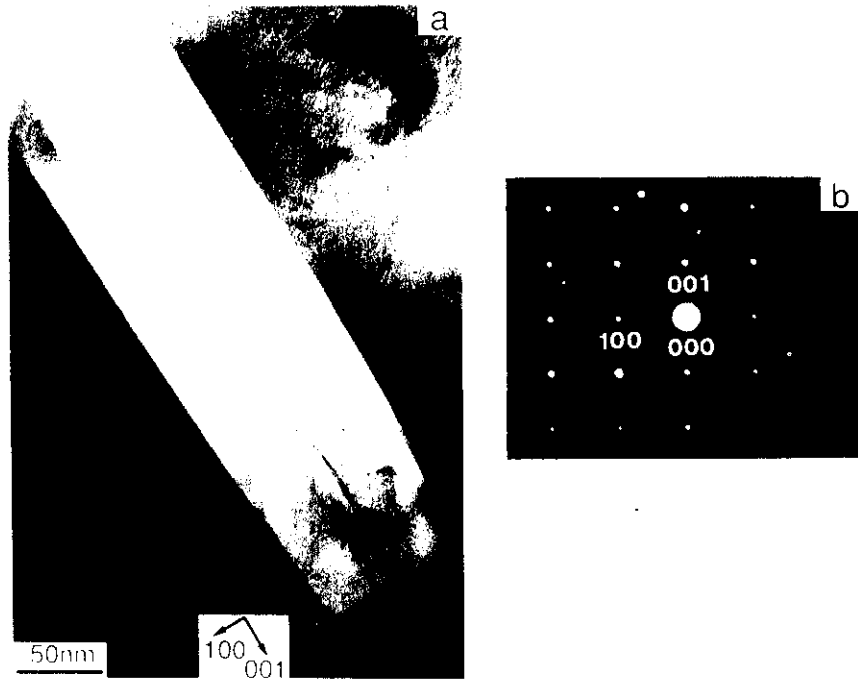


Photo 4 Transmission electron image with crystal orientation (a) and electron-diffraction pattern of intergranular precipitate TiB_2 (b) in the $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{0.585}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.015})_{77}\text{B}_8$ sintered magnet

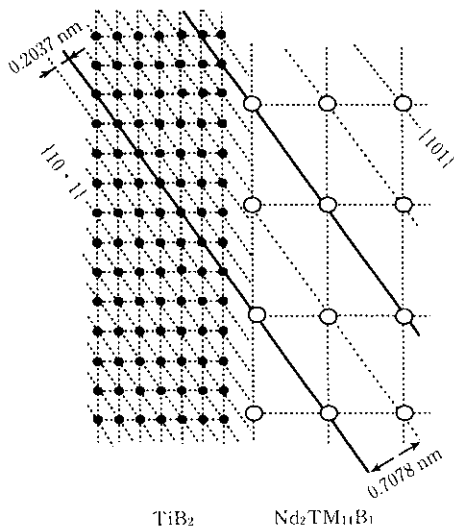


Fig. 3 The schema of the nano-sized TiB_2 precipitated intragranularly in the $\text{Nd}_2\text{TM}_{14}\text{B}_1$ phase

異なり、粒内ナノ分散材による強化機構は、母相と熱膨張率および弾性率の異なるナノ分散材内部あるいは周辺に局所的に大きな残留応力が生じ、これに誘起されて破壊エネルギーの大きい粒内破壊（へき開破壊）が必須となることにより生ずる。さらに、いったん生じたクラックは、ナノ析出相近傍で偏向あるいはピン止めされることにより進行は阻止され、破壊エネルギー増大の要因となっている。 $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{0.585}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.015})_{77}\text{B}_8$ においても主相粒内にナノ複合材として析出した TiB_2 相が高エネルギーを要する粒内破壊を誘起し、さらには母相内のクラックの偏向あるいは観察されたようなピン止めを行い、粒内の破壊（表面）エネルギーを増大させているものと推測される。

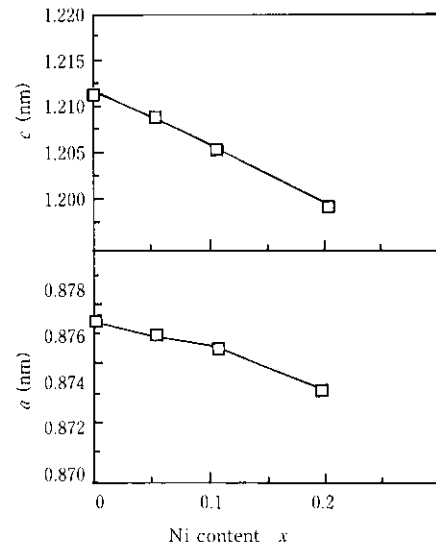
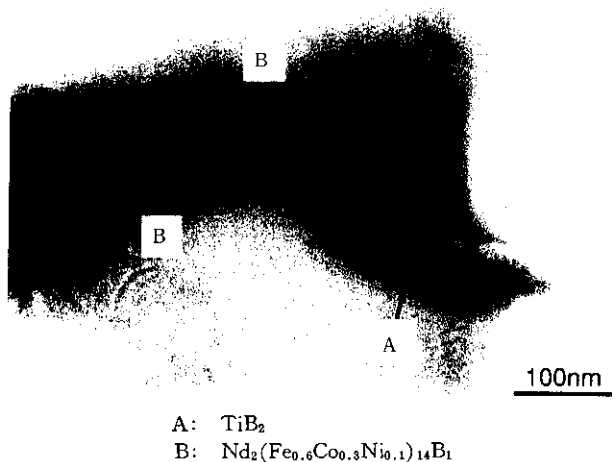


Fig. 4 Lattice constants of $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{0.7-x}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_x)_{14}\text{B}_1$ phases

Fig. 4 に X 線回折により求めた焼結磁石主相 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{0.7-x}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_x)_{14}\text{B}_1$ ($0 \leq x \leq 0.2$) の格子定数を示した。a, c 軸とも Ni 濃度の増加とともに単調に減少している。EPMA によって $x=0.10$, $y=0.015$ における主相中の遷移金属の相成を同定したところ、 $\text{Fe}:\text{Co}:\text{Ni}=60:30:10$ であった。主相の結晶構造の変化は、粒内破壊強度に反映する。Fig. 3 に表した粒内 TiB_2 と主相 $\text{Nd}_2\text{TM}_{14}\text{B}_1$ とのコヒーレンシーは、Ni 濃度の増減に伴う主相結晶格子の伸縮によって容易に崩壊してナノ分散材としての効果を失い、粒内破壊エネルギーの減少をもたらしたものと思われる。

Photo 5 は、粒界の TiB_2 相の TEM 像である。主相粒界に沿って長さ 50~100 nm の薄片状に成長している。粒内の TiB_2 相に観



A: TiB_2
B: $Nd_2(Fe_{0.595}Co_{0.3}Ni_{0.1}Ti_{0.015})_{77}B_3$

Photo 5 Transmission electron image of intragranular precipitate TiB_2 in the $Nd_{15}(Fe_{0.595}Co_{0.3}Ni_{0.1}Ti_{0.015})_{77}B_3$ sintered magnet

測された主相あるいは他の粒界相との複合化は見られない。粒界の TiB_2 相の効果は、焼結時、主相粒の融合および粒成長を抑制することによる結晶粒の微細化である (Photo 1b)。破壊強度 σ は、経験的に、次式のごとく結晶粒度 d に反比例する¹⁴⁾。

$$\sigma = \sigma_{\infty} + \sigma_0 d^{-1/2} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 σ_{∞} および σ_0 は定数である。粒界の TiB_2 相は、結晶粒の

微細化を通して結果的に粒界における亀裂伝播のエネルギー障壁を高め、粒界破壊強度を向上させている。

以上から、Nd-(Fe,Co,Ni)-B系焼結材に対するTiの微量添加による抗折力の改善は、粒内および粒界に析出したナノオーダーの TiB_2 相の分散による粒内および粒界の強化によるものと説明される。

磁気特性、耐食性および機械的強度を兼備したTi添加Nd-(Fe,Co,Ni)-B磁石は、工業的信頼性が高く、OA・FA機器のモータ部品のほか、自動車搭載部品等への用途拡大が期待される。

4 おわりに

- (1) 耐食性希土類焼結磁石 $Nd_{15}(Fe_{0.7-x-y}Co_{0.3}Ni_xTi_y)_{77}B_3$ においては、 $x=0.1$, $y=0.013\sim 0.015$ で、 H_c および抗折力が増大し、それぞれ H_c 800 MA/m, 抗折力 392 MPa に達した。
- (2) $x=0.1$, $y=0.013\sim 0.015$ において、結晶粒は均一に微細化し、高分解能電子顕微鏡および走査電子顕微鏡による微視組織観察により、粒内および粒界にナノオーダーの六方晶 TiB_2 相の析出が確認された。
- (3) 抗折力の増大は、主相とセミコヒーレントに複合化した粒内に析出した TiB_2 相による粒内破壊 (表面) エネルギーの増大と、主相粒界に沿って析出した粒界の TiB_2 相による結晶粒の微細化および亀裂進行の阻止による粒界破壊エネルギーの増大によるものと説明できた。

参考文献

- 1) 福田泰隆, 藤田 明, 下斗米道夫: 川崎製鉄技報, **21** (1989) 4, 312
- 2) Y. Kitano, J. Shimomura, and M. Shimotomai: *J. Appl. Phys.*, **69** (1991) 8, 6055
- 3) M. Shimotomai, Y. Fukuda, A. Fujita, and Y. Ozaki: *IEEE Trans. Mag.*, **26** (1990) 5, 1939
- 4) A. A. Griffith: *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A211 (1920), 163
- 5) J. J. Becker: *J. Appl. Phys.*, **39** (1968) 2, 1270
- 6) J. J. Becker: *IEEE Trans. Mag.*, **26** (1990) 5, 1939
- 7) H. Kronmüller: *J. Mag. Mag. Mat.*, **7** (1978) 3, 341
- 8) J. D. Livingston: Proc. 8th Intn'l Workshop RE-Magnets and their applications, Univ. Dayton & Mag. Mater. Producers Assoc., Dayton, Ohio (USA), (1985), 423
- 9) E. Adler and P. Hamann: Proc. 4th Intn'l Symp. Mag. Anis. and Coercivity RE-Trans. Metal Alloys., Univ. Dayton & Mag. Mater Producers Assoc., Dayton, Ohio (USA), (1985), 747
- 10) R. Ramesh and K. Srikrishna: *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 11, 6406
- 11) 新原皓一: 粉体および粉末冶金, **37** (1980) 2, 348
- 12) K. Niihara, A. Nakahira, H. Ueda, and H. Sasaki: Proc. 1st Intn'l SAMPE Symp., SAMPE, Chiba (Japan), (1989), 1120
- 13) A. Loiseau and A. Lasalmonie: *Mater. Sci. Engn.*, **67** (1984) 2, 163
- 14) S. C. Carniglia: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **55** (1972) 5, 243