

擬三元系磁石合金 Nd-(Fe, Co, Ni)-B の 磁気特性と耐食性*

川崎製鉄技報
21 (1989) 4, 312-315

Magnetic Properties and Corrosion Characteristics of Nd-(Fe, Co, Ni)-B Pseudo-Ternary Systems



福田 泰隆

Yasutaka Fukuda

ハitek 研究所 新素
材研究センター超電導
材料グループ

藤田 明

Akira Fujita

ハitek 研究所 新素
材研究センター超電導
材料グループ

下斗米 道夫

Michio Shimotomai

ハitek 研究所 新素
材研究センター超電導
材料グループ 主任研
究員(部長補)・工博

1 はじめに

最近における磁気応用機器の高性能化, 小型化, 低騒音化にともない, 大きなエネルギー積をもつ希土類磁石が, ボイスコイルモーター, 磁気共鳴イメージング装置, あるいは小型コアレスモーターなどに応用され, その生産量は増加の一途をたどっている。希土類磁石としてはまず Sm-Co 系磁石が開発された^{1,2)}。その後, 1979 年の Chaban らによる Nd, Fe, B とからなる三元系金属間化合物の発見³⁾を経て, Sagawa ら⁴⁾による Nd-Fe-B 系焼結磁石と, Croat ら⁵⁾による急冷リボン法による Nd-Fe-B 系永久磁石とが 1983 年に発表された。なお, 特許出願はいずれも 1982 年である。Nd-Fe-B 系磁石のエネルギー積は従来の Sm-Co 系磁石の 30 MGOe を超えており, Sm 原料費の高騰とも相まって Nd-Fe-B 系磁石が Sm-Co 系磁石にとってかわると予測されている⁶⁾。

Nd-Fe-B 系磁石の高磁気特性を発現する相は, 正方晶の化合物 Nd₂Fe₁₄B である。その結晶構造を Fig. 1⁷⁾ に示した。1 つの単位胞は, c, e, j₁, j₂, k₁, k₂ の結晶学的に非等価なサイトを占める 56 個の Fe 原子と, f, g の 2 つのサイトを占める 8 個の Nd 原子と, g サイトを占める 4 個の B 原子とで構成される。磁気的には Nd 原子の 4f 電子と Fe 原子の 3d 電子が結晶磁気異方性と磁気モーメントを生み出しているが, 4f 電子は 3 個の Nd イオンに局在しており, 3d 電子は遍歴してバンドを作っているため, 磁気的には Nd 副格子の寄与と Fe 副格子の寄与とそれらの相互作用とに分けて考えることができる。

Nd 磁石への他元素の添加効果についての研究は初期のころからなされているが, その添加効果を次の 2 つの場合に大きく整理することができる。すなわち, Nd₂Fe₁₄B 相に固溶する場合と, 合金元

要旨

Nd₁₅(Fe_{1-x-y}Co_xNi_y)₇₇B₈ 擬三元系焼結磁石を作製し, Fe 原子を Co や Ni 原子で複合置換した際のキュリー温度, 飽和磁化, 保磁力および腐食特性の組成依存性を調べた。Fe を Co と Ni で 0.20 ≤ x ≤ 0.40, 0 ≤ y ≤ 0.20 の範囲で複合置換すると, 飽和磁化と保磁力が好適な値を示すことを見出した。また, y ≥ 0.05 かつ x ≥ 0.30 の複合置換組成では 75°C, 湿度 95% 環境下での耐食性が著しく改善された。Ti をさらに添加することにより, 10 kOe 以上の保磁力と 30 MGOe に達するエネルギー積をもつ耐食性 Nd 磁石の得られる可能性を示した。

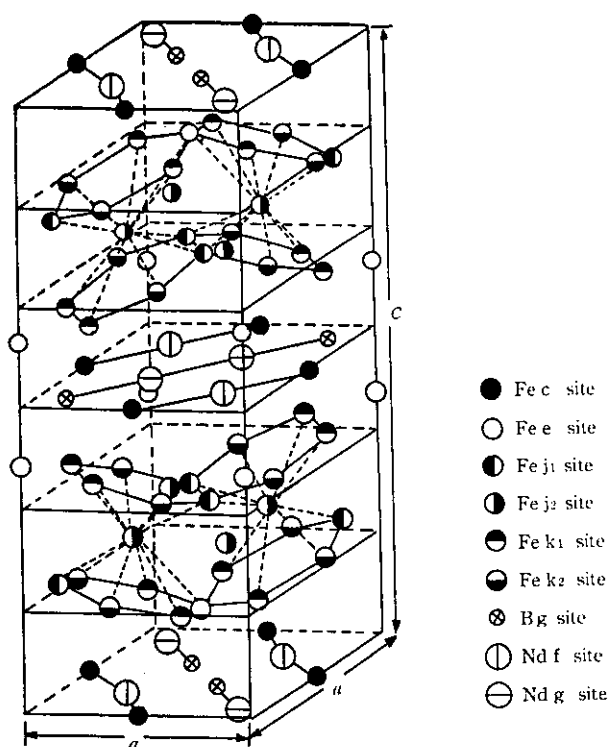
Synopsis:

Nd₁₅(Fe_{1-x-y}Co_xNi_y)₇₇B₈ pseudo-ternary magnet materials have been studied with respects to the Curie temperature, saturation magnetization, intrinsic coercivity and corrosion characteristics. Substituted Co and Ni atoms enhance the saturation magnetization and intrinsic coercivity locally for composition ranges of 0.20 ≤ x ≤ 0.40 and 0 ≤ y ≤ 0.20. Marked improvement in corrosion resistance is observed for y ≥ 0.05 and x ≥ 0.30 in 95% relative humidity at 75°C. A possibility of corrosion-resistant Nd magnets with intrinsic coercivity more than 10 kOe and energy product up to 30 MGOe is indicated by a further addition of Ti to the systems.

素を含んだ新しい析出相を形成する場合とである。前者の代表例としては Nd サイトへの他の希土類元素の置換, Fe サイトへの Co の置換, あるいは B サイトへの C の置換などがある。析出相を形成する添加元素としては, Al⁸⁾, Ga⁹⁾, Nb¹⁰⁾ 等が代表的である。Al, Ga は粒界相を改質して保磁力を増加させる効果がある^{8,9)} のに対し, Nb は主相粒内に析出して保磁力を増加させると報告されている¹⁰⁾。

本研究は Nd₂Fe₁₄B 相の Fe サイトを Co, Ni で複合置換した Nd₁₅(Fe_{1-x-y}Co_xNi_y)₇₇B₈ 磁石合金の磁気特性と腐食特性に関するものである。従来の報告によれば, Co は Fe を全量置換することが可能で¹¹⁾, 置換によりキュリー温度を増加させ¹¹⁾, 異方性磁界を低下させる¹²⁾。また Co 原子は Fe サイトにランダムに固溶するのではなく, k₂ サイトに優先的に入る¹³⁾ とメスバウアー効果の測定から推定されている。Ni 原子は Fe サイトを 20% 程度まで置換して¹⁴⁾ キュリー温度を増加させ^{15,16)}, 異方性磁界を低下させる¹⁶⁾。その優先置換サイトは, k₂, j₂ サイトであるとメスバウアー効果の測定から報告されている¹⁷⁾。単独置換で以上のような磁気的な影響を与える Co と Ni を複合置換することにより, その置換サイトが単独の場合とは変化し, その結果 Fe の磁気モーメントや異方性磁界が単なる希釈効果とは異なる値を示すことが予想される。また Co, Ni はいずれも Fe に比べて電気化学的に貴な金属であり, 磁石合金の

* 平成元年 7 月 25 日原稿受付

Fig. 1 Tetragonal unit cell of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

腐食特性も変化すると期待される。本研究の目的は、 $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_{77}\text{B}_8$ 擬三元系焼結磁石を作製し、Fe 原子を Co や Ni 原子で複合置換した際のキュリー温度、飽和磁化、保磁力および腐食特性の組成依存性を調べることである。

2 実験方法

$\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_{77}\text{B}_8$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.3$) 組成のボタン状インゴットを Ar 雰囲気中アーク溶解により作成し 32 メッシュに粗粉碎した後、ジェットミルを用いて 2~4 μm に微粉碎した。得られた微粉を 12 kOe の磁場で配向させながら 2~3 t/cm² の圧力でプレスした。焼結は 1000~1100°C の真空中で行った。焼結後は必要に応じて時効処理を施した。

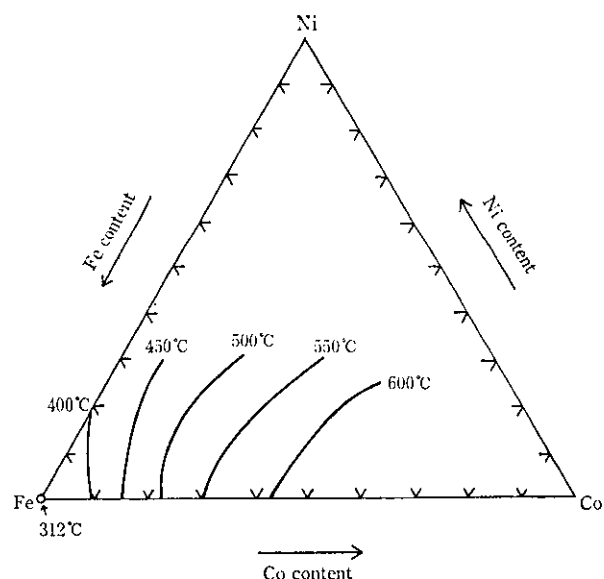
磁気特性は 90 kOe のパルス磁場で飽和着磁した後、自記磁束計を用い 4 πI -H 曲線を描くことで調べた。耐食性試験は 70°C、湿度 95% の恒温恒湿槽の環境で行った。腐食量の定量化には発錆した試料表面を画像処理する方法を用いた。

3 結果と考察

3.1 Co と Ni 複合置換効果

3.1.1 磁気特性

Fe に対して Co と Ni を複合置換したときの Fe, Co, Ni の百分比とキュリー温度 T_c の関係を Fig. 2 に示した。Co は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相のキュリー温度を大幅に増加させ、Ni も Co ほどではないがやはりキュリー温度を増加させている。ところが複合置換すると、Co 量の増加とともに Ni の置換はキュリー温度を低下させる効果に変わることが Fig. 2 の等高線図からわかる。このことから Ni 置換サイトが単独置換と複合置換とで変わったのではないかと考えられ、以下

Fig. 2 Composition dependence of the Curie temperature for $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_{77}\text{B}_8$ sintered magnets

のような推論を行うことができる。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶で原子間距離が 2.44 Å 以下の Fe-Fe 対では負の交換相互作用が働き、キュリー温度低下の原因となるとされているが¹⁶⁾、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相で 2.44 Å 以下の Fe-Fe 対は、 j_1 - j_1 対 (2.433 Å)、 j_1 - k_2 対 (2.396 Å) である。Ni のように Fe に比べてキュリー温度が低く、しかも Fe より原子半径の小さな原子の置換でキュリー温度が増加するのは、2.44 Å 以下のサイト、すなわち、 j_1 , k_2 サイトを置換して負の交換相互作用を小さくするためと説明されている¹⁴⁾。しかし、Dai ら¹⁷⁾ のメスbauer効果の測定は k_2 , j_2 サイトを支持している。他方、Co の置換サイトについてはメスbauer効果の測定¹⁸⁾ から k_2 サイトとされている。複合置換では Ni はむしろキュリー温度を下げていたので、複合置換すると Co が k_2 サイトを優先的に占拠して Ni は他のサイトへ移ると考えられる。Ni の新しい置換サイトとしては、Dai ら¹⁷⁾ が報告している j_2 サイトが考えられる。このサイトでは Ni はキュリー温度を低下させるのであろう。

キュリー温度と並んで磁石材料の必要条件として重要な飽和磁化 $4\pi I_s$ の組成依存性を Fig. 3 に示した。Fe-Co の擬二元系ラインでは、 $x=0.15$ 付近でわずかに極大をもち、スレーターボーリング曲線に似た振舞をしている。他方、Fe-Ni の擬二元系ラインでは等高線が密に走っており、飽和磁化は急激に激少している。この挙動は Fe-Ni 二元合金とは異なっている。Fe-Co 系や Fe-Ni 系の二元合金での磁化の変化は、Fe に Co や Ni を合金することにより Fe の局所的な状態密度が変化することで説明されている。Hamada¹⁹⁾ は、Fe-Co, Fe-Ni 合金における Fe の状態密度が最近接位置にある Co, Ni の数で大きく異なることを示し、それらの組成平均を計算することでスレーターボーリング曲線の変化を説明している。

Fe-Co 系や Fe-Ni 系の二元合金は無秩序合金であるのに対し、Nd-(Fe, Co)-B 系や Nd-(Fe, Ni)-B 系合金では Co, Ni は前述のように優先的な置換サイトを取り、規則合金的になっている。したがって、Fig. 3 の Fe-Co, Fe-Ni の擬二元系ラインでの変化は、それぞれ Co 置換サイト、Ni 置換サイトの特殊性による Fe の局所的な状態密度の変化によるものであろう。

同じく Fig. 3 の飽和磁化の等高線図からわかることは、Co の置換によって現れた極大の尾根が Co と Ni の高濃度側に伸びている

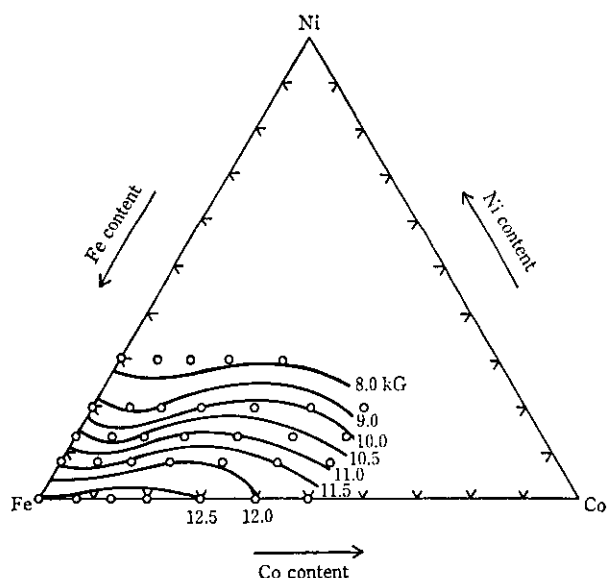


Fig. 3 Composition dependence of the saturation magnetization for $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_{77}\text{B}_8$ sintered magnets

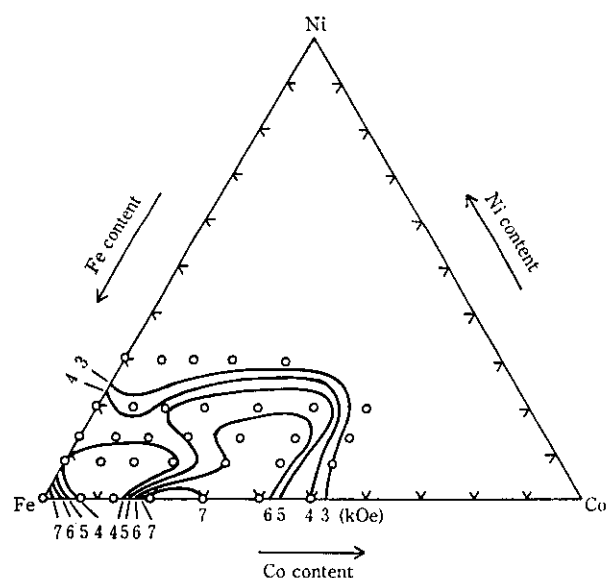


Fig. 4 Composition dependence of the intrinsic coercivity for $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_{77}\text{B}_8$ sintered magnets

ことである。キュリー温度の項でも述べたように、Co と Ni で複合置換することで、Ni の置換サイトが単独の場合と異なると考えられるので、Ni 原子が Fe の局所的な状態密度に与える影響は、単独置換の場合とは異なり、磁気モーメントを増加するような寄与として表れていると考えられる。

磁石材料のいま 1 つの重要な必要条件は大きな保磁力を示すことである。Fe, Co, Ni 百分比と保磁力 H_c との関係を Fig. 4 に示した。Fe-Co 擬二元系ラインでは、7% 付近で急激に低下した後増加し、20~40% 付近で極大をとった後、50% 付近で再び急激に低下する。Fe-Ni 擬二元系ラインでも、7% 付近で急激に低下し、13~20% でわずかに増加した後、30% で急激に減少する。Co, Ni で複合置換した時には、Co 20~40% での保磁力の極大が Ni 高濃度領域にまで広がっている。したがって、この範囲では磁石材料として有望であると考えられる。

保磁力の大きさを支配する要因の 1 つは異方性磁界である。Co と Ni のいずれも、異方性磁界を低下させる置換元素で、10% 置換でいずれも 3.5% 程度下げることが知られている^{12,15,16}。焼結磁石のように主相以外にいくつもの相が存在する場合、いま 1 つの要因はそれらの相の金属組織学および磁気的性質である。軟磁性相の析出は逆磁区の発生を容易にし、保磁力を大幅に低下させるとされている。Fig. 4 において、Fe-Co 擬二元系ラインにおける Co 低濃度側での保磁力の低下は、室温以上のキュリー温度を持つラーベス相 $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 相の析出による^{8,21}と考えられる。Fe-Ni 擬二元系における保磁力の低下は αFe の析出によると考えられる。Co と Ni を複合置換したときに保磁力の増加する理由については現状では不明な点が多い。異方性磁界の観点から考えると、複合置換での優先置換サイトが単独置換の場合と異なるので、その規則合金的な原子配列により異方性磁界が増加した可能性がある。また、X 線回析によればおよそ $x+y > 0.4$ の範囲で $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_2\text{B}$ 相が多く析出しているので、この相が保磁力に影響を及ぼしている可能性がある。今後その析出形態、基礎的な磁気特性を調べる必要がある。

3.1.2 腐食特性

Nd 系磁石は、Sm-Co 系磁石に比べて耐食性に劣ることが報告されている^{21,22}。このことは長期使用に関する信頼性を著しく損なう

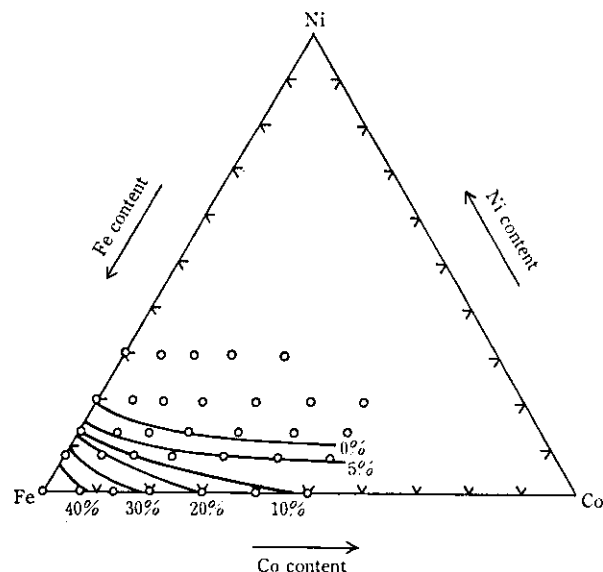


Fig. 5 Composition dependence of the rusty surface area fraction in $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_{77}\text{B}_8$ sintered magnets—(Corrosion tests were carried out in 95% relative humidity at 75°C for 48h.)

ものであり、この磁石の欠点の 1 つとされている⁶。その腐食のメカニズムについては完全に解明されていないが、1N の HCl 中では B rich 相 (NdFe_4B_4 相)、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_4\text{B}$ 相、Nd rich 粒界相の順に電極電位が小さくなる²³。あるいは、 Cl^- イオンを含む雰囲気中では著しい粒界腐食が形成される²⁴という報告などがある。

Nd-(Fe, Co, Ni)-B 系磁石を 70°C、湿度 95% の環境で 48 時間のテストをした場合の表面発錆面積率を Fig. 5 に示した。発錆量は Ni 濃度に大きく依存し、Co 単独置換では改善効果は少ないことが分かる。重要なことは複合置換を行うと、Ni 単独置換よりも改善されることである。

EPMA を用いて調べた結果、粒界相は、Nd-Fe-B 系では Nd~95 at. % Fe~5 at. % の Nd 高濃度相であるが、Nd-(Fe, Co, Ni)-B

系では Nd~60 at. %, 遷移金属~40 at. % と Nd 含有量が少ないことが判明した。過剰の Nd は Nd(Fe, Co, Ni)₄B 等の Nd rich な相の構成原子になっているのであろう。このような組成の違いが耐食性の向上に大きく寄与していると考えられる。

3.2 Ti 添加効果

以上述べたように, Nd-(Fe, Co, Ni)-B 系合金では Co と Ni の高濃度複合置換効果により, 飽和磁化, 保磁力が好適な値を持つ領域が出現することが分かった。しかも, その領域で Ni 置換量が一定量を超えると, 耐食性が発現することが分かった。すなわち, Co と Ni の複合置換量をうまく選択すれば, 耐食性を備えた Nd 磁石を実現できる可能性があるといえよう。

焼結磁石の保磁力を増加させるには, さらに合金元素を微量添加して粒界相を改質し, 逆磁区の発生を抑える方法がとられることが多い。その一例として, Ti 添加を試みた。その結果を Table 1 に示した。Ti 添加の場合, 保磁力が 10 kOe にまで増加したことに加え, 減磁曲線の角型性が向上したため, エネルギー積が 31 MGOe

Table 1 Examples of properties of sintered magnets

Compositions	B_r (KG)	H_c (KOe)	$(BH)_{max}$ (MGOe)	T_c (°C)
Nd ₁₅ (Fe ₆₀ Co ₃₀ Ni ₁₀) ₇₇ B ₃	11.5	6	23	550
Nd ₁₅ (Fe _{58.7} Co ₃₀ Ni ₁₀ Ti _{0.013}) ₇₇ B ₃	11.4	10	31	550

にまで増加している。Ti 添加による保磁力増加の機構については現在検討中である。

4 おわりに

Nd-(Fe, Co, Ni)-B 系焼結磁石について Co, Ni 複合置換が, 磁気特性と腐食特性に与える影響について調べ, 次のことが明らかとなった。

- (1) キュリー温度は, Co, Ni いずれの単独置換でも増加するが, 複合置換では Co 濃度を増すにつれ Ni の置換効果が減少し, ついにはキュリー温度を低下させる。このことから, Co や Ni が Fe の特定サイトに置換する傾向があるのではないかと考えられる。
- (2) 複合置換時の飽和磁化は, Fe サイトを Co で 25~30% 置換すると極大を示すが, その極大の尾根は高 Co 濃度, 高 Ni 濃度の範囲に伸びている。
- (3) 保磁力は Co 20~40% 置換領域で極大を示し, Ni 複合置換によってその領域は Ni 20% 置換した組成にまで広がっていることが分かった。
- (4) Co, Ni 高濃度複合置換で耐食性が著しく改善されることがわかり, Ni 5~20%, Co 30% 以上の複合置換領域では磁気特性と耐食性が両立することが分かった。
- (5) 上記複合置換領域で, Ti 添加により, 保磁力やエネルギー積を実用値にまで向上させることが分かった。

参考文献

- 1) G. Hoffer and K. J. Strnat: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-2** (1966), 487
- 2) Y. Tawara and H. Senno: *Jap. J. Appl. Phys.*, **7** (1968), 966
- 3) N. F. Chaban, Yu. B. Kuz'ma, N. S. Bilonizhko, O. O. Kachmar, and N. V. Petriv: *Akad. Nauk. Az. SSR, Ser. Fiz-Tekh. & Mat. Nauk*, **10** (1979), 2083
- 4) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura: *J. Appl. Phys.*, **55** (1984), 2083
- 5) J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee and F. E. Pinkerton: *J. Appl. Phys.*, **55** (1984), 2078
- 6) レアメタルニュース, 1481 (1989), 1
- 7) J. F. Herbst, J. J. Croat, and F. E. Pinkerton: *Phys. Rev. B*, **29** (1984), 4176
- 8) T. Mizoguchi, I. Sakai, H. Niu and K. Inomata: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-22** (1986), 919
- 9) M. Endoh, M. Tokunaga and H. Harada: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23** (1987), 2290
- 10) S. F. H. Parker, P. J. Grundy and J. Fidler: *J. Magn. Magn. Mat.*, **66** (1987), 74
- 11) M. Q. Huang, E. B. Boltich, W. E. Wallace and E. Oswald: *J. Magn. Magn. Mat.*, **60** (1986), 270
- 12) R. Grössinger, R. Krewenka, H. R. Kirchmayr, S. Sinnema, Yang Fu-Ming, Huang Ying-Kai, F. R. de Boer and K. H. Bushow: *J. Less-Common Met.*, **132** (1987), 265
- 13) Y. D. Zhang, J. I. Budnik, M. Wójcik, A. T. Pedziwiatr, W. E. Wallace and P. Panissod: *J. Appl. Phys.*, **63** (1988), 3719
- 14) Y. C. Chuang, C. H. Wu and J. Q. Xie: *J. Less-Common Met.*, **144** (1988), 235
- 15) C. Abache and H. Oesterreicher: *J. Appl. Phys.*, **63** (1986), 1114
- 16) F. Bolzoni, F. Leccabue, O. Moze, L. Pareti and M. Solzi: *J. Magn. Magn. Mat.*, **67** (1987), 373
- 17) S. Dai, A. H. Morrish, X. Z. Zhou, B. P. Hu and S. G. Zhang: *J. Appl. Phys.*, **63** (1988), 3722
- 18) D. Givord, H. S. Li and J. M. Moreau: *Solid State Commun.*, **50** (1984), 497
- 19) N. Hamada: *J. Phys. Soc. Jap.*, **46** (1979), 1759
- 20) H. Yamamoto, S. Hirose, S. Fujimura, K. Tokuhara, H. Nagata and M. Sagawa: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23** (1987), 2100
- 21) J. Jacobson and A. Kim: *J. Appl. Phys.*, **61** (1987), 3763
- 22) T. S. Chin, R. T. Chang, W. T. Tsai and M. P. Hung: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-24** (1988), 1927
- 23) H. Nakamura, A. Fukuno and T. Yoneyama: *Proc. 10th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications*, (1989), 315
- 24) 杉本克久, 相馬才児, 美濃輪武久, 本島正勝: 日本金属学会春季大会一般講演概要, (1989), 講演番号 674