

高磁力・高耐熱な永久磁石材料として有望な Y 添加 Sm-Fe-Ti 系高 Fe 濃度化合物

Sm-Fe-Ti System Compounds with Addition of Y as Promising Candidates for High-Performance Permanent Magnet Materials

萩原 将也 HAGIWARA Masaya 桜田 新哉 SAKURADA Shinya

車両や、エアコン、エレベーターなどの様々な製品で、小型・高効率なモーターに対する需要が高まっている。そのようなモーターのキー部品であるネオジウム磁石の使用量も増大すると予測されているが、それに伴う資源リスクが懸念され、ネオジウム磁石を代替する永久磁石が求められている。

そこで東芝は、サマリウム-鉄-チタン(Sm-Fe-Ti)系化合物にイットリウム(Y)を添加して、化合物中の鉄(Fe)濃度を高めた永久磁石材料を開発した。Y添加と液体急冷法の適用で結晶構造を安定化させるとともに、高い飽和磁化・異方性磁界・キュリー温度を実現した。80℃以上の高温領域では、ネオジウム磁石を上回る高磁力な永久磁石材料として期待できる。

The advancements taking place in the energy-saving performance and sophistication of various products, including vehicles, rolling stock, elevators, have given rise to the need for compact and highly efficient motors. In this context, attention is being increasingly focused on the supply risk associated with permanent magnets such as neodymium magnets as key components in these motors because of the uneven distribution of these resources. It is therefore necessary to seek alternative materials with characteristics equivalent to or better than those of existing neodymium magnets.

With this as a background, Toshiba Corporation has developed permanent magnet materials with high iron (Fe) concentration by substituting samarium (Sm) in samarium-iron-titanium (Sm-Fe-Ti) system compounds with yttrium (Y). The newly developed compounds achieve a stable crystal structure through the addition of Y and application of the rapid quenching method, and offer high performance including a high saturation magnetization, anisotropy field, and Curie temperature. These compounds are promising candidates for permanent magnet materials with higher performance at temperatures exceeding 80°C compared with neodymium magnet materials.

1. まえがき

モーターは、自動車や、鉄道車両、エアコン、エレベーターなど、物体を動かす様々な用途に使用されている。永久磁石は、そのようなモーターの小型化・高効率化を支える重要な部品である。近年では、自動車の電動化に代表されるように、世界的な低炭素・脱炭素化への要求から、小型で高効率なモーターの需要が急速に高まっており、永久磁石も今後ますます使用量が増加し、特に強い磁力を持つものの需要が増すことが予測されている。

現在、最大磁気エネルギー積 $(BH)_{\max}$ の最も高い永久磁石は、ネオジウム(Nd)、鉄、ホウ素(B)から成る $Nd_2Fe_{14}B$ 組成の化合物を主成分とするネオジウム磁石⁽¹⁾である。自動車や鉄道車両の駆動モーターなどの比較的高い温度で使用されるモーターでは、高温での減磁抑制を目的にジスプロシウム(Dy)を添加した耐熱型ネオジウム磁石が一般に使用されている。しかし、Dyの鉱山は地球上の一部地域に集中しており、供給不安や価格高騰が大きくなりリスクとなっている。今後到来が予測されるネオジウム磁石の大量消費の時代には、

Nd自体が枯渇することも懸念されており、ネオジウム磁石を超える高磁力・高耐熱な永久磁石の開発が望まれている。

東芝は、かねてよりサマリウム(Sm)系の永久磁石を開発している。一つは、ボンド磁石^(注1)として世界最高レベル^(注2)の $(BH)_{\max}$ を持つ、サマリウム-ジルコニウム-鉄-窒素(Sm-Zr-Fe-N)系磁石⁽²⁾である。もう一つは、140℃以上で耐熱型ネオジウム磁石を上回る $(BH)_{\max}$ を持つ、高鉄濃度サマリウムコバルト(SmCo)磁石⁽³⁾である。

今回、このSm系において、ネオジウム磁石を超える高磁力・高耐熱な永久磁石材料の候補として、Y添加Sm-Fe-Ti系高Fe濃度化合物⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾を見いだした。ここでは、この材料の永久磁石材料としての適性について述べる。

2. Y添加による高Fe濃度相の安定化

高磁力・高耐熱な永久磁石材料となる化合物には、残留磁化のポテンシャルである飽和磁化 $\mu_0 M_s$ 、保磁力のポ

(注1) 磁石粉と樹脂などの結合物を混合して成形したもの。形状自由度が大きく、多様な形状が容易にできる。

(注2) 2020年3月現在、室温でのSmCo磁石において、当社調べ。

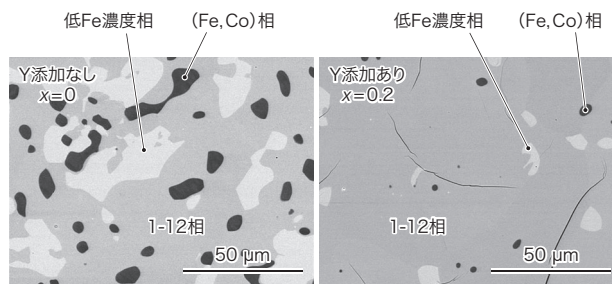
テンシャルである異方性磁界 $\mu_0 H_a$ 、磁化を失う温度であるキュリー温度 T_c 、の3種類の物性値が全て高いことが必要である。そこで、薄膜の状態では $\mu_0 M_s$ 、 $\mu_0 H_a$ 、 T_c がいずれも $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を大きく上回ることが報告されている^[7]、Smなどの希土類元素とFeやCo（コバルト）などの遷移金属元素の組成比が1:12である $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_{12}$ 組成の1-12系化合物に着目した。

ただし、 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_{12}$ 組成の1-12系化合物は、薄膜としては作製できるが、バルク体形状では ThMn_{12} （トリウムマンガン）型結晶構造が不安定で、そのままの組成では作製できない。そのため、バルク体で1-12系化合物を得るには、一般的には、FeやCoの一部をチタン(Ti)やシリコン(Si)などの非磁性元素で置換し、結晶構造を安定化させる必要がある。ところが、化合物の $\mu_0 M_s$ はFeやCoが担っているため、これらを非磁性元素で置換すると $\mu_0 M_s$ が大きく低下してしまう。実際、バルク体が得られることが以前から知られている $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ ^[8] という組成の化合物は、 $\mu_0 M_s$ が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ よりも20%以上低い。つまり、高磁力・高耐熱な永久磁石の材料をバルク体で得るには、非磁性元素の置換量を減らし、FeとCoの濃度が高い組成で結晶構造を安定化させる必要がある。

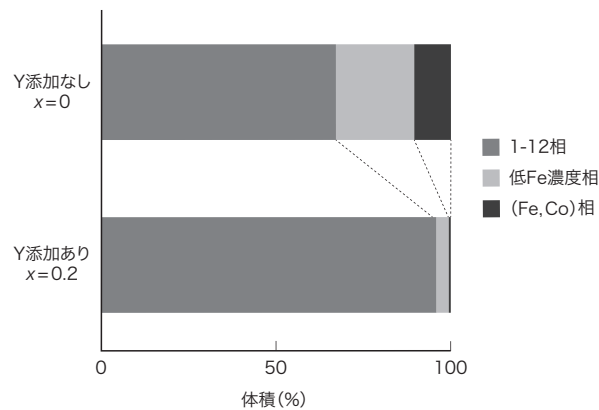
ここで、 $\text{RFe}_{10}\text{Si}_2$ (Rは希土類元素) 組成において、希土類元素の種類と ThMn_{12} 型結晶構造を持つ相(1-12相)の生成の関係を調べた、当社の過去の研究がヒントとなった。RがNdの場合は1-12相が生成しないが、Ndよりも原子半径の小さなガドリニウムやエルビウムの場合には、化合物構成相の80%以上で1-12相が得られる。また、RがNdの場合でも、Ndの一部を原子半径の小さなジルコニウムで置換すると、1-12相が得られることを報告している^[9]。この結果は、Feを置換する非磁性元素を増やさなくても、希土類元素の平均原子半径を制御することで ThMn_{12} 型結晶構造を安定化できることを示唆している。

この知見をSm-Fe-Ti系に展開し、Ti濃度の少ない組成で ThMn_{12} 型結晶構造の安定化を図った。安定化のキー元素として着目したのは、Yである。YはSmと同じ希土類元素であるためSmを置換できると考えられ、なおかつSmよりも原子半径が小さいことから、置換による希土類元素の平均原子半径低減が期待できる。

まず、Y添加の効果を検証するため、 $(\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x)(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11.4}\text{Ti}_{0.6}$ ($x=0, 0.2$) 組成の合金を鋳造法で作製し、均質化熱処理を施した後に構成相や磁気特性を調べた。ここで、 x は希土類元素中のY元素濃度である。合金断面の走査電子顕微鏡(SEM)像と、SEM像から求めた構成相の割合を、**図1**に示す。Y添加を行っていない合金($x=0$)では1-12



(a) 合金断面のSEM像



(b) 構成相の体積割合

図1. $(\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x)(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11.4}\text{Ti}_{0.6}$ 組成合金の断面SEM像と構成相の体積割合

Yを添加することで、1-12相の生成量が大きく増える。

Scanning electron microscope (SEM) images and volume fractions of each phase of alloys with $(\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x)(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11.4}\text{Ti}_{0.6}$ composition (Co: cobalt)

相は67%であり、(Fe, Co)の析出相や、Fe濃度の低い異相が多量に生成している。これに対し、Yを添加した合金($x=0.2$)では、1-12相の割合は96%に達しており、Y添加によって ThMn_{12} 型結晶構造が安定化したことが明らかである。Y添加によって格子定数が低下したこともX線回折で確認できており、狙いどおり、希土類元素の平均原子半径が小さくなったと考えられる。

次に、Y添加合金の磁気特性($\mu_0 M_s$, $\mu_0 H_a$, T_c)について述べる。**図2**は、Y添加合金の磁化($\mu_0 M$)–磁界($\mu_0 H$)特性と、 $\mu_0 M$ –温度(T)特性である。これらから、 $\mu_0 M_s=1.50 \text{ T}$ 、 $\mu_0 H_a=11 \text{ T}$ 、 $T_c=547 \text{ }^\circ\text{C}$ が求められ、 $\mu_0 H_a$ 及び T_c については、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の値($\mu_0 H_a=7 \text{ T}$ 、 $T_c=313 \text{ }^\circ\text{C}$)を上回ることが明らかとなった。

次章では、更にTi濃度を低減、つまり高Fe濃度化することで、磁化向上を試みた検討結果について述べる。

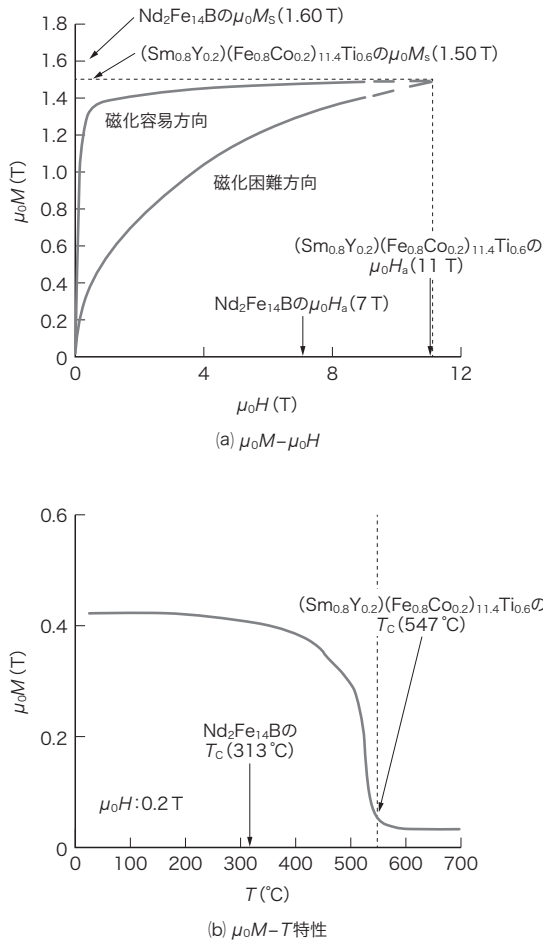


図2. $(\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x)(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11.4}\text{Ti}_{0.6}$ 組成合金の $\mu_0 M - \mu_0 H$ 特性と $\mu_0 M - T$ 特性

$\mu_0 M_s$ は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ より少し低いが、 $\mu_0 H_a$ と T_c は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を上回る特性が得られた。

Magnetization curves and thermomagnetic curves of alloys with $(\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x)(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11.4}\text{Ti}_{0.6}$ composition

3. 更なる高Fe濃度化による磁化向上の検討

高Fe濃度化のため、2章よりもTi濃度を低減した $(\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.2})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$ 組成で検討を行った。2章と同じ鑄造法で作製した合金では、1-12相の割合は56%にとどまったため、合金作製法として液体急冷法の適用を検討した。液体急冷法は、溶融した原料を回転する銅ロールに射出して合金を作製する方法である。鑄造法に比べ高速で冷却できるため、合金内の金属組織を微細化しやすい。そのような微細組織は、合金成分の拡散が進行しやすいため、均質化熱処理によって1-12相が形成しやすくなることを期待したものである。

図3に、鑄造法及び液体急冷法で作製した合金の構成相割合を示す。いずれも均質化熱処理後の合金である。液体急冷法を適用することで1-12相の割合は大きく向上し、

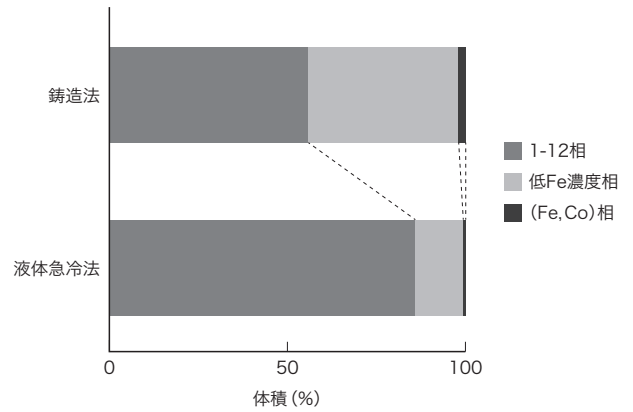


図3. 鑄造法と液体急冷法で作製した $(\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x)(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$ 組成合金の構成相割合

液体急冷法を適用することで、1-12相の生成割合が大きく向上する。

Volume fractions of each phase of alloys with $(\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x)(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$ composition prepared by arc melting and rapid quenching methods

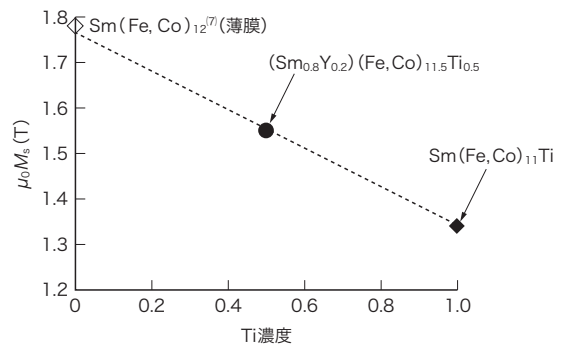


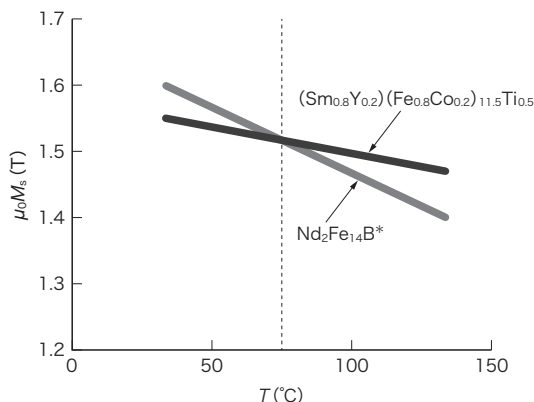
図4. $\mu_0 M_s$ のTi濃度依存性

Ti濃度の低減に伴って $\mu_0 M_s$ が向上した。

Dependence of saturation magnetization on Ti concentration

低Ti濃度の組成にもかかわらず、化合物構成相の86%が1-12相であった。得られた合金の $\mu_0 M_s$ を測定したところ、1.55 Tの値が得られ、Ti濃度低減により磁化を向上させることができた。図4にTi濃度と $\mu_0 M_s$ の関係を示す。 $\mu_0 M_s$ は、Ti濃度の低下、つまりFe濃度の上昇に従って向上することが分かる。この関係に従うと、Ti濃度を0.45程度まで低減できれば、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と同等以上の $\mu_0 M_s$ が得られると期待できる。

最後に $\mu_0 M_s$ の温度依存性について述べる。液体急冷法で作製した $(\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.2})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$ 組成合金における、 $\mu_0 M_s$ の温度依存性を図5に示す。 $\mu_0 M_s$ は温度上昇とともに低下するが、その低下率は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ よりも小さく、80℃程度で $\mu_0 M_s$ の値が逆転することが明らかになった。これは、Y添加Sm-Fe-Ti系化合物の T_c が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の T_c



*Hirosawa, S. et al. 「Magnetization and magnetic anisotropy of $R_2Fe_{14}B$ measured on single crystals」¹⁰を基に作成

図5. 開発した $(Sm_{1-x}Y_x)(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11.5}Ti_{0.5}$ の μ_0M_s の T 依存性

80 °C以上の高温で、 $Nd_2Fe_{14}B$ を上回る μ_0M_s が得られた。

Dependence of saturation magnetization on temperature

よりも高いことに由来する。

これらの結果より、Y添加Sm-Fe-Ti系高Fe濃度化合物は、 $Nd_2Fe_{14}B$ に匹敵する μ_0M_s と、 $Nd_2Fe_{14}B$ を上回る μ_0H_a 、 T_c を示し、永久磁石の材料として高いポテンシャルを持つと言える。更に、温度上昇に伴う μ_0M_s の低下率は $Nd_2Fe_{14}B$ よりも小さく、80 °C以上では $Nd_2Fe_{14}B$ の μ_0M_s を上回ることから、高磁力・高耐熱な永久磁石の材料として有望である。

4. あとがき

新たなSm系永久磁石の材料として、Y添加Sm-Fe-Ti系高Fe濃度化合物を開発した。高Fe濃度組成では $ThMn_{12}$ 型結晶構造が不安定になるという問題を、Y添加と液体急冷法の適用で克服できたことがポイントである。開発した高Fe濃度化合物は、 μ_0M_s 、 μ_0H_a 、 T_c がいずれも高く、永久磁石材料として高いポテンシャルがある。更に、80 °C以上の高温領域でネオジム磁石の $(BH)_{max}$ を上回る、高磁力な永久磁石が実現できる可能性を持つ。

今後は、開発した化合物のポテンシャルを引き出し、永久磁石の重要な特性である保磁力を向上させることで、高磁力・高耐熱な永久磁石の実現を目指す。モーターや発電機の小型軽量化、高出力化、及び高効率化を実現し、省エネ社会に貢献していく。

文献

- (1) Sagawa, M. et al. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe. *J. Appl. Phys.* 1984, **55**, 6, p.2083–2087.
- (2) 桜田新哉, ほか. 120 (kJ/m³) 等方性ボンド磁石の開発. 粉体及び粉末冶金. 2003, **50**, 8, p.626–632.
- (3) 萩原将也, ほか. 耐熱モーター用高鉄濃度サマリウムコバルト磁石の製造技術. 東芝レビュー. 2017, **72**, 2, p.45–48. <https://www.toshiba.co.jp/tech/review/2017/02/72_02pdf/f03.pdf>, (参照 2020-01-10).
- (4) Hagiwara, M. et al. Effect of Y substitution on the structural and magnetic properties of $Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11.4}Ti_{0.6}$. *J. Magn. Magn. Mater.* 2018, **465**, p.554–558.
- (5) 萩原将也, ほか. $(Sm, Y)(Fe, Co)_{12-x}Ti_x$ における生成相と磁気特性. 日本磁気学会論文特集号. 2019, **3**, 1, p.19–23.
- (6) 萩原将也, ほか. “液体急冷法で作製した $(Sm_{1-y}, Y_y)(Fe, Co)_{12-x}Ti_x$ における生成相と磁気特性”. 電気学会研究会資料. 電気学会マグネティックス研究会編. 電気学会. 2018, MAG-18-193 ~ 203, p.59–64.
- (7) Hirayama, Y. et al. Intrinsic hard magnetic properties of $Sm(Fe_{1-x}Co_x)_{12}$ compound with the $ThMn_{12}$ structure. *Scr. Mater.* 2017, **138**, p.62–65.
- (8) Ohashi, K. et al. The magnetic and structural properties of R-Ti-Fe ternary compounds. *IEEE Trans. Magn.* 1987, **23**, 5, p.3101–3103.
- (9) Sakurada, S. et al. A study on the formation of $ThMn_{12}$ and $NaZn_{13}$ structures in $RFe_{10}Si_2$. *J. Alloys Compd.* 1992, **187**, 1, p.67–71.
- (10) Hirosawa, S. et al. Magnetization and magnetic anisotropy of $R_2Fe_{14}B$ measured on single crystals. *J. Appl. Phys.* 1986, **59**, p.873–879.



萩原 将也 HAGIWARA Masaya

研究開発本部 研究開発センター
機能材料ラボラトリー
日本金属学会・日本磁気学会・電気学会会員
Functional Materials Lab.



桜田 新哉 SAKURADA Shinya, Ph.D.

研究開発本部 研究開発センター
博士(工学) 電気学会・日本磁気学会・日本金属学会・
粉体粉末冶金協会会員
Corporate Research & Development Center