

**(Sm,Y)(Fe,Co)<sub>12-x</sub>Ti<sub>x</sub>における生成相と磁気特性****Structural and magnetic properties of (Sm,Y)(Fe,Co)<sub>12-x</sub>Ti<sub>x</sub>**萩原将也<sup>†</sup>・眞田直幸・桜田新哉

(株) 東芝 研究開発本部 研究開発センター, 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 (〒212-8582)

M. Hagiwara<sup>†</sup>, N. Sanada, and S. Sakurada

Corporate Research &amp; Development Center, Research &amp; Development Division, Toshiba Corporation.

1 Komukai-Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki 212-8582, Japan

The structural and magnetic properties of (Sm,Y)(Fe,Co)<sub>12-x</sub>Ti<sub>x</sub> (x = 0.5, 0.6) prepared by arc melting and rapid quenching are investigated. The formation of the TbCu<sub>7</sub>-type phase were facilitated with decreasing amount of Ti concentrations, and many amount of TbCu<sub>7</sub>-type phase was observed for arc melted alloy at low Ti concentrations (x = 0.5). In the contrast, the volume fraction of TbCu<sub>7</sub>-type phase was reduced remarkably for rapidly quenched alloy. This shows that the formation of the ThMn<sub>12</sub> structure was facilitated by rapid quenching at low Ti concentrations. When compared with the same amount of Ti concentrations (x = 0.5), the value of saturation magnetization of rapidly quenched alloy which was 1.55 T was higher than that of arc melted alloy.

**Key words:** ThMn<sub>12</sub> structure, permanent magnet materials, structure, saturation magnetization

**1. はじめに**

ThMn<sub>12</sub>型結晶構造を有するRFe<sub>12</sub>系化合物(R = 希土類元素)はR-Fe金属間化合物の中でも特に多くのFe元素を含有できることから高性能な永久磁石の候補材料として期待されている。この化合物のバニク体はFeの一部を非磁性の第三元素(Al, Si, Ti, V, Cr, Mo, Mn, W)で置換することにより安定に存在することが知られているが<sup>1)~4)</sup>, 置換により飽和磁化( $\mu_0M_s$ )が低下するため<sup>5)</sup>, これまではNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sup>6)</sup>を超える $\mu_0M_s$ は得られていなかった。しかし, 近年の薄膜における研究により, 非磁性の第三元素を含まないSm(Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>)<sub>12</sub>組成にてThMn<sub>12</sub>相(1-12相)が単相状態で得られ, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bを超える1.78 Tの $\mu_0M_s$ と, 12 Tの異方性磁界( $\mu_0H_a$ )が報告された<sup>7)</sup>。この結果はRFe<sub>12</sub>系化合物の高いポテンシャルを示すものとして注目を集めている。我々のグループでは, R-Fe-Si系における研究から1-12相生成のためには希土類の原子半径が重要な役割を担い, 原子半径が小さい場合に1-12相が生成することを見出している。さらに, RがNdの場合において, Ndの一部をZrで置換することで希土類サイトの平均原子半径が低下し, 1-12相の生成が促進されることを見出している<sup>8)</sup>。最近ではNd-Fe-Ti系において, Ndの一部をZrで置換することにより従来よりも低Ti濃度の組成で1-12相が得られることが報告され<sup>9)</sup>, さらに, Zr置換による1-12相安定化の効果がSm-Fe-Ti系にも適用可能であることが示されている<sup>10)~12)</sup>。このような観点から, 我々はSmよりも原子半径が小さいYに着目し, (Sm,Y)(Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>)<sub>12-x</sub>Ti<sub>x</sub> (x = 0.6, 1)組成のアーク溶解合金を対象にY置換が構成相や結晶格子, 磁気特性に与える影響を調べた結果, Smの一部をYで置換することで結晶格子のa軸長が低下し, (Sm<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>)(Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>)<sub>11.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>組成において, 1-12相がほぼ単相状態で得られることを見出した。この化合物は $\mu_0M_s = 1.50$  T,  $\mu_0H_a = 11$  T,  $T_c = 813$  Kの磁気特性を持ち, 永久磁石材料として優れたポテンシャルを有することを確認している<sup>13)</sup>。Y系とZr系では化合物中の電子状態に違いが生じる可能性があり, これらの差異についても非常に興味深く, 1-12相の安定性や磁気特性に及ぼす希土類サイトの影響についてはさらに系統的な研究が必要である。本論文ではその一環としてY置換に注目し, (Sm,Y)(Fe,Co)<sub>12-x</sub>Ti<sub>x</sub> (x = 0.5, 0.6)組成の化合物におい

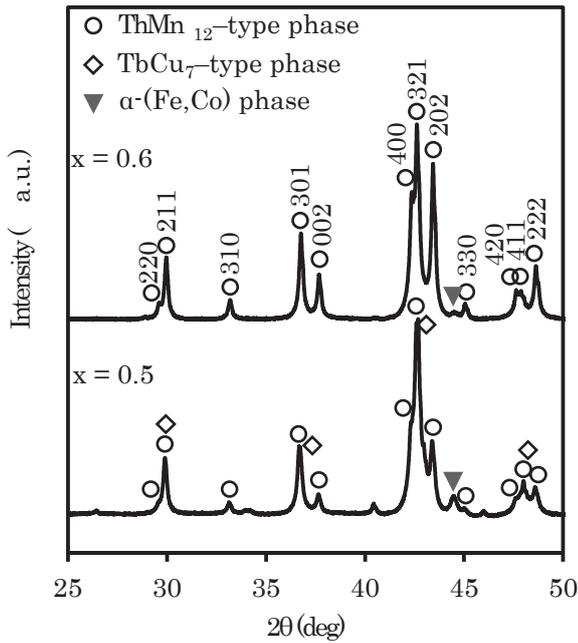
て, Ti量xおよび溶解急冷プロセスが生成相や磁気特性に及ぼす影響を検討した。

**2. 実験方法**

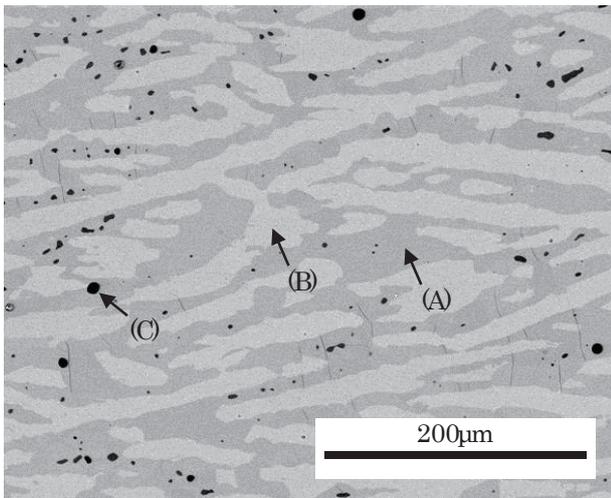
Ar雰囲気中でアーク溶解により合金を作製し, 均質化のためにAr雰囲気中1523 Kで25-50 hの熱処理を行った。本試料をアーク溶解合金と呼ぶ。また, 高周波溶解後, 溶湯を周速3m/sで回転するCuロールに射出して急冷薄帯を作製し, 均質化のためにAr雰囲気中1373 Kで25-50 hの熱処理を行った。本試料を液体急冷合金と呼ぶ。合金組成は熱処理後に(Sm<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>)(Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>)<sub>12-x</sub>Ti<sub>x</sub> (x = 0.5, 0.6)となるよう調整した。試料組成はInductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES)を用いて測定し, 構成相はCu-K $\alpha$ 線を用いたX-ray diffraction (XRD)で評価した。微細組織は, Scanning electron microscopy - backscattering electron image/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-BEI/EDX)を用いて評価し, SEM像から算出した各相の面積分率をもって各相の体積分率とした。磁気特性はVibrating sample magnetometer (VSM)を用いて印加磁場9 Tまで測定した。いずれの測定も全ての試料について300 Kで行った。

**3. 実験結果と考察****3.1 アーク溶解合金における構成相**

Fig. 1にアーク溶解合金(x = 0.5, 0.6)のXRDパターンを示す。x = 0.6のTi量においては $\alpha$ -(Fe,Co)相からの回折ピークはほとんど見られず, 1-12相がほぼ単相状態で得られている<sup>13)</sup>。一方で, x = 0.5にTi量を低下すると,  $\alpha$ -(Fe,Co)相のピークが明確に現れるとともに, 1-12相の(310), (002), (400), (202), (222)面からの回折ピーク強度が低下することが明らかとなった。そこでx = 0.5の合金における構成相の存在形態や体積比率をSEM観察から詳しく調べた。得られたSEM-BEIをFig. 2に示す。合金には組成の異なる3種類の相(A, B, C相)が存在し, XRDおよびEDXの測定結果を考慮すると, (A)相は1-12相, (C)相は $\alpha$ -(Fe,Co)相に対応していることが分かった。また, (B)相についてはEDXの測定結果から, (A)相に比べSm量が多く, 希土類と遷移金属の比が1:8-1:9の金属間

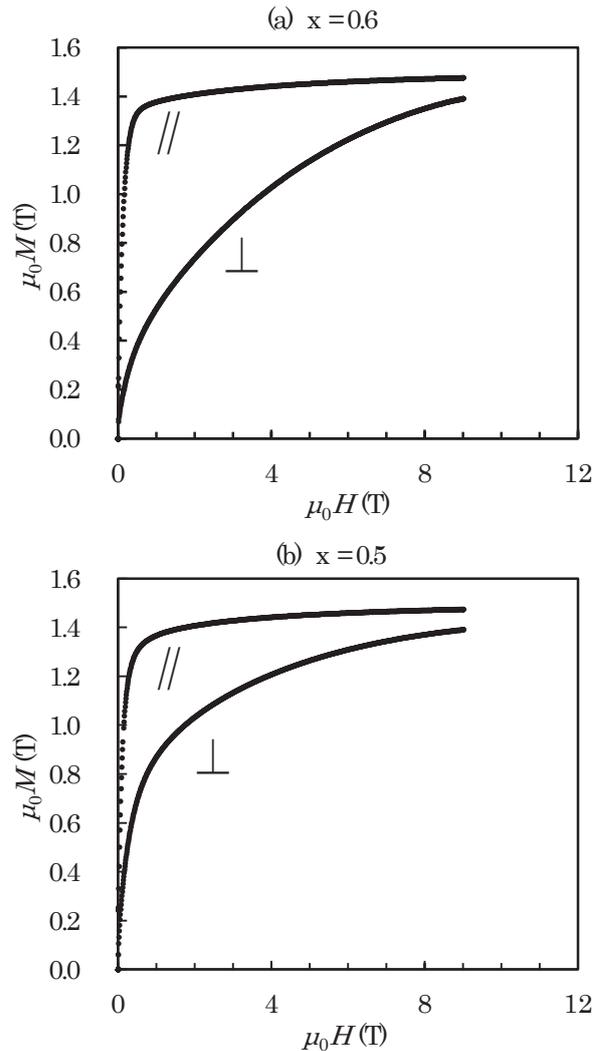


**Fig. 1** XRD patterns of  $(\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.2})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{12-x}\text{Ti}_x$  ( $x = 0.5, 0.6$ ) prepared by arc melting.



**Fig. 2** SEM-BEI of  $(\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.2})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$  prepared by arc melting.

化合物相であることが分かった。(B)相の候補としては  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  相や  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  相があげられるが、XRD パターン(Fig. 1)においてそれらの相に特徴的な超格子由来のピークである、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  相の(024)面からの回折ピークや、 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  相の(203)面からの回折ピークが確認されないことから、(B)相は遷移金属濃度の高い  $\text{TbCu}_7$  相(1-7相)と考えた。我々がこれまでに報告した  $x = 0.6$  の合金においても  $x = 0.5$  の場合と同様に 1-12 相の他に 1-7 相と  $\alpha$ -(Fe,Co)相が存在することを確認しているが、これらの相の体積率は非常に少なく、1-12 相の体積率は 95.8%であった<sup>13)</sup>。これに対し、Ti 量の少ない  $x = 0.5$  の合金では各相の体積率は 1-12 相が 55.9%、1-7



**Fig. 3** Magnetization curves of  $(\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.2})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{12-x}\text{Ti}_x$  ( $x = 0.6$  (a),  $0.5$  (b)) prepared by arc melting for oriented powder.

相が 42.1%、 $\alpha$ -(Fe,Co)相が 2.0%であり、多量の 1-7 相が存在することが明らかとなり、Ti 量の低下により 1-7 相の生成量が大幅に増加し、 $\alpha$ -(Fe,Co)相の生成量も増加することが分かった。このことは  $x = 0.5$  の XRD パターンにおいて、 $\alpha$ -(Fe,Co)相からのピーク強度が増大し、1-12 相の(310), (002), (400), (202), (222)面からの回折ピーク強度が低下したことも整合する。また、EDX の測定結果から 1-12 相と 1-7 相の Ti 濃度はそれぞれ 5 at.%程度( $x = 0.6$  に相当)と 3 at.%程度であり、1-7 相がより低 Ti 濃度な相であることが分かった。アーク溶解合金では 1-12 相の安定化には  $x = 0.6$  付近の Ti 量が限界であり、それよりも低い Ti 濃度では 1-7 相の生成量が增大すると考えられる。

### 3.2 アーク溶解合金における磁気特性

Fig. 3 にアーク溶解合金( $x = 0.5, 0.6$ )の磁化容易軸方向と磁化困難軸方向について測定した磁化特性を示す。測定試料は合金粉末を溶融パラフィン中 2T の磁場で配向させた後に固化することで作製した。各合金の  $\mu_0 M_s$  および  $\mu_0 H_k$  を容易軸方向の磁化曲線と困難軸方向の磁化曲線の外挿線の交点から求めたところ、 $\mu_0 M_s$  はそれぞれ 1.50 T ( $x = 0.6$ )と 1.49 T ( $x = 0.5$ )であり、 $\mu_0 H_k$  はいずれ

も9 T以上であった。ここで、 $\mu_0 M_s$ に着目する。我々のこれまでの研究においては非磁性元素であるTi量xを1.0から0.6まで低下させると、それに伴って $\mu_0 M_s$ が1.35 Tから1.50 Tに向上することを確認している<sup>13)</sup>。ところが、本検討においてはTi量を0.5まで低下させても $\mu_0 M_s$ はほぼ変わらないか、むしろ低下することが明らかとなった。これはTi量の低下により1-7相の生成量が増大することに起因すると推測される。したがって、x = 0.5組成において高い $\mu_0 M_s$ を得るためには1-7相の生成量を低減することが重要であると考えられる。この観点から、我々は微細均一な組織を形成できる手法である液体急冷法に着目し検討を行った。次節以降でその検討結果について述べる。

### 3.3 液体急冷合金における構成相

Fig. 4に液体急冷合金(x = 0.5, 0.6)のXRDパターンを示す。液体急冷合金ではx = 0.5の場合においても $\alpha$ -(Fe,Co)相からのピーク強度は低く、1-12相の(310), (002), (400), (202), (222)面からのピーク強度はx = 0.6の場合とほぼ変わらない。これは、アーク溶解合金の結果(Fig. 1)とは異なっており、液体急冷によって1-12相の体積割合が増加したことを示唆している。x = 0.5の液体急冷合金について、SEM観察から構成相の形態と体積比率を詳しく調べた結果をアーク溶解合金の結果とともにFig. 5に示す。図に示すように、液体急冷によって組織が微細化し、1-7相の体積分率が大幅に減少することが明らかとなった。また、 $\alpha$ -(Fe,Co)相についても組織が微細化し、体積分率が減少することが分かった。各相の体積分率は1-12相が86.0%、1-7相が13.4%、 $\alpha$ -(Fe,Co)相が0.6%であった。アーク溶解合金および液体急冷合金の構成相比率についてFig. 6にまとめる。アーク溶解合金に比べ液体急冷合金では低Ti濃度組成での1-12相の割合が大きく、液体急冷によって1-12相の安定領域が低Ti濃度側に広がったものと考えられる。

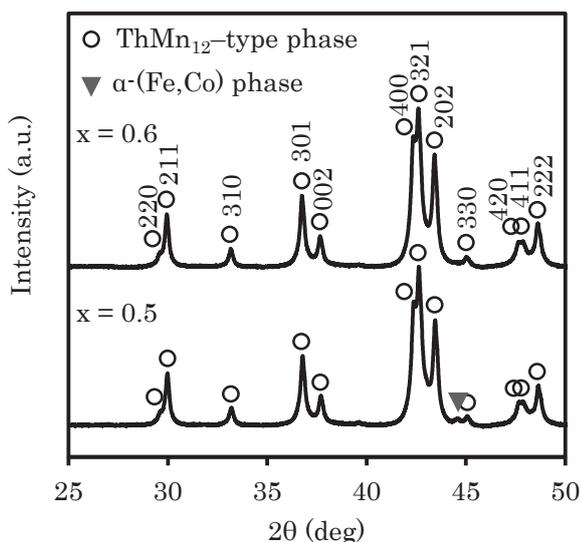
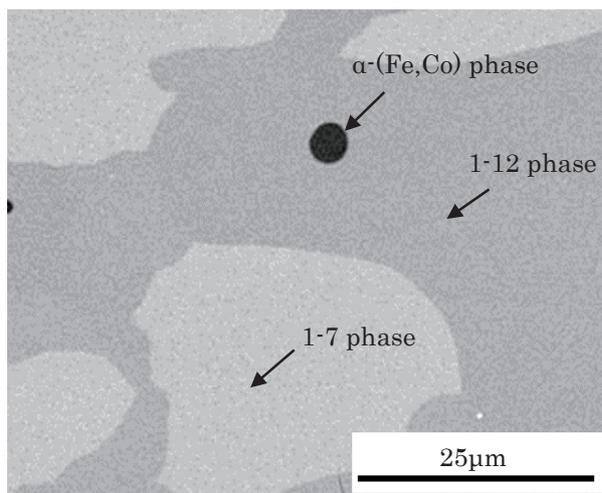


Fig. 4 XRD patterns of  $(\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.2})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{12-x}\text{Ti}_x$  (x = 0.5, 0.6) prepared by rapid quenching.

(a) Arc-melted alloys



(b) Rapidly quenched alloys

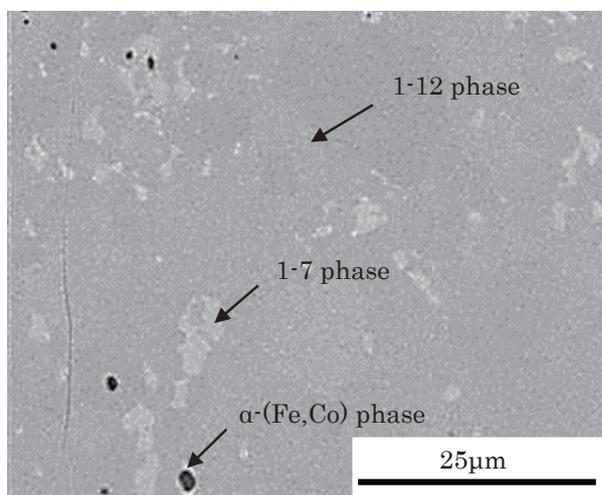


Fig. 5 SEM-BEIs of  $(\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.2})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$  prepared by arc melting (a) and rapid quenching (b).

### 3.4 液体急冷合金における磁気特性

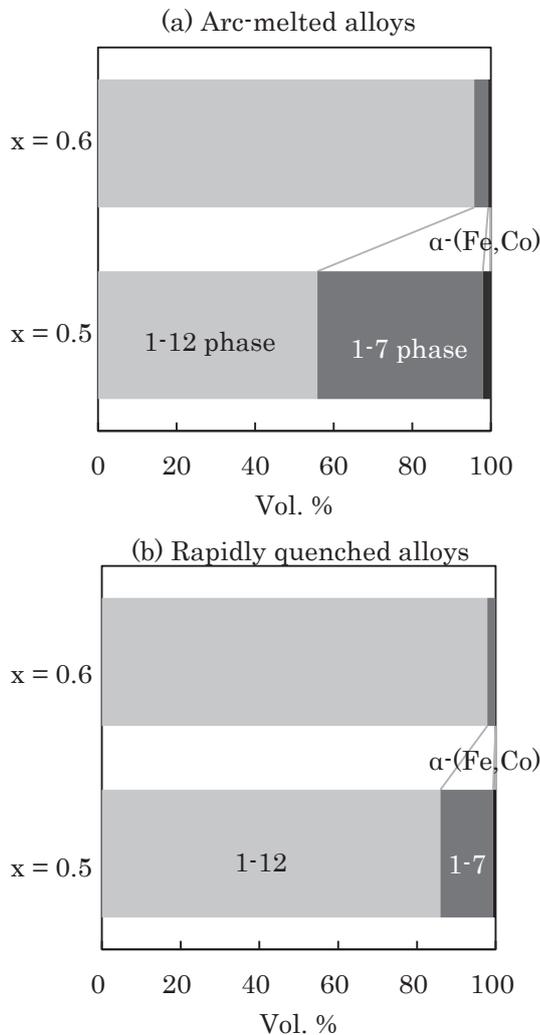
前節で述べたように液体急冷合金は微細な組織を有していることから、本検討では合金を粒径22  $\mu\text{m}$ 以下の粉末状とし、粉末をパラフィンで固化した試料を用いて磁化特性を測定した。得られた磁化特性をもとに $\mu_0 M$ と $1/(\mu_0 H)^2$ のプロットを作成し、式(1)に示す飽和漸近則に従い切片から $\mu_0 M_s$ を算出した。式中の $\alpha$ は定数である。

$$\mu_0 M = \mu_0 M_s (1 - \alpha (\mu_0 H)^2) \quad (1)$$

一例としてFig. 7に $(\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.2})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$ 組成の液体急冷合金の結果を示し、Table 1に各合金の $\mu_0 M_s$ をまとめる。なお、アーク溶解合金についても、比較のために同様の方法で $\mu_0 M_s$ を測定し、前述した配向試料にて測定した値と併せて示している。Table 1に示すように、液体急冷により $\mu_0 M_s$ が向上し、 $(\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.2})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$ 組成において、 $\mu_0 M_s = 1.55$  Tが得られた。Fig. 8に $\mu_0 M_s$ とTi量xの関係を示す。アーク溶解合金ではTi量を0.6から0.5まで低下させても $\mu_0 M_s$ が変わらないのに対

**Table 1** The saturation magnetization of  $(\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.2})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{12-x}\text{Ti}_x$  ( $x = 0.5, 0.6$ ).

Composition of each alloy	Arc-melted alloys		Rapidly quenched alloys
	Oriented powder	Non-oriented powder	Non-oriented powder
$(\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.2})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11.4}\text{Ti}_{0.6}$	1.50 T	1.50 T	1.52 T
$(\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.2})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$	1.49 T	1.50 T	1.55 T

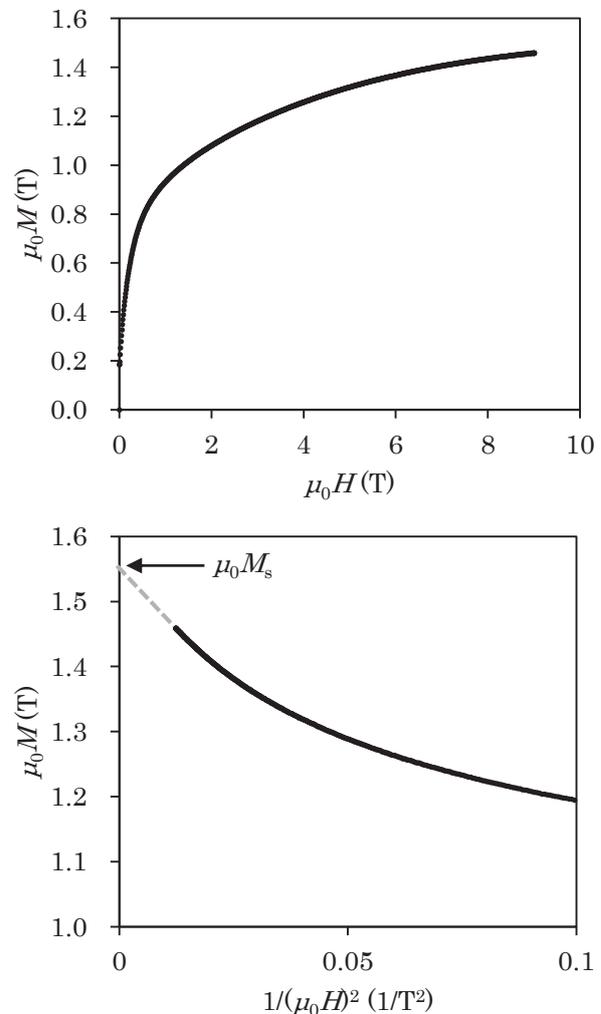


**Fig. 6** The volume fraction of  $(\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.2})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{12-x}\text{Ti}_x$  ( $x = 0.5, 0.6$ ) prepared by arc melting (a) and rapid quenching (b).

し、液体急冷合金では Ti 量の低下に伴い  $\mu_0 M_s$  が向上することが明らかとなった。これは、 $x = 0.5$  の低 Ti 濃度組成において、液体急冷により 1-7 相の生成量を大幅に低減し、1-12 相の体積分率を増加できたためと考えられる。

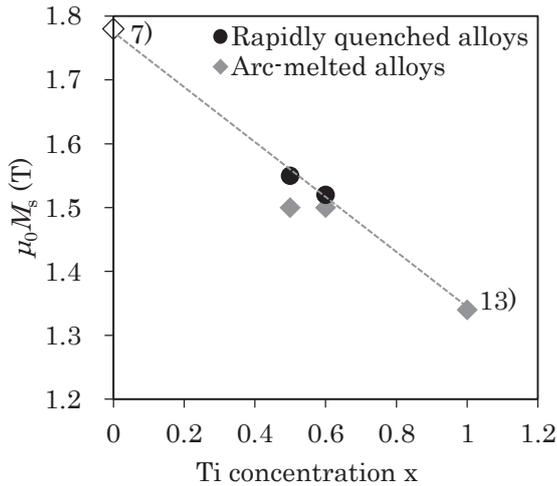
#### 4. まとめ

$(\text{Sm}, \text{Y})(\text{Fe}, \text{Co})_{12-x}\text{Ti}_x$  ( $x = 0.5, 0.6$ ) 組成の化合物において、Ti 量  $x$  および溶解急冷プロセスが生成相や磁気特性に及ぼす影響を検討した。その結果、アーク溶解合金では 1-12 相安定化のための Ti



**Fig. 7** Magnetization curves of  $(\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.2})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$  prepared by rapid quenching for non-oriented powder.

量は  $x = 0.6$  付近が限界であり、それよりも Ti 濃度の低い  $x = 0.5$  の組成では 1-7 相が多量に生成し、 $\alpha$ -(Fe,Co) 相も増加することが明らかとなった。これに対し、液体急冷合金では  $x = 0.5$  組成においても  $\alpha$ -(Fe,Co) 相は少なく、1-7 相の体積分率はアーク溶解合金に比べ大幅に減少することが明らかとなった。この結果は液体急冷により 1-12 相の安定領域が低 Ti 濃度側に広がったことを示唆している。 $\mu_0 M_s$  についても溶解急冷プロセスによる違いが認められ、 $x = 0.6, 0.5$  のいずれの組成においても液体急冷合金はアーク溶解合金と比較して高い値を示した。特に、 $x = 0.5$  の組成ではアーク溶解合金の  $\mu_0 M_s$  が 1.50 T であったのに対し、液体急冷合金



**Fig. 8** Ti concentration dependence of the saturation magnetization of  $(\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.2})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{12-x}\text{Ti}_x$  ( $x = 0.5, 0.6$ ).

の  $\mu_0 M_s$  は 1.55 T であり、大きく向上することが明らかとなった。これは先に述べたように液体急冷により低 Ti 濃度組成で 1-7 相の生成量を大幅に低減し、1-12 相の体積分率を増加できたことに起因すると考えられる。

#### References

- 1) K. Ohashi, T. Yokoyama, R. Osugi, Y. Tawara: *IEEE Trans. Magn.*, **23**, 3101 (1987).
- 2) D.B. De Mooij, K.H.J. Buschow: *J. Less-Common Met.*, **136**, 207 (1988).
- 3) R. Coehoorn: *Phys. Rev. B*, **41**, 11790 (1990).
- 4) K.H.J. Buschow: *J. Magn. Magn. Mater.*, **100**, 79 (1991).
- 5) R. Verhoef, F.R. de Boer, Z. Zhi-dong, K.H.J. Buschow: *J. Magn. Magn. Mater.*, **75**, 319 (1988).
- 6) S. Hirose, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, H. Yamauchi: *J. Appl. Phys.*, **59**, 873 (1986).
- 7) Y. Hirayama, Y.K. Takahashi, S. Hirose, K. Hono: *Scr. Mater.*, **138**, 62 (2017).
- 8) S. Sakurada, A. Tsutai, M. Sahashi: *J. Alloys. Compd.*, **187**, 67 (1992).
- 9) S. Suzuki, T. Kuno, K. Urushibata, K. Kobayashi, N. Sakuma, K. Washio, M. Yano, A. Kato, and A. Manabe: *J. Magn. Magn. Mater.*, **401**, 259 (2016).
- 10) T. Kuno, S. Suzuki, K. Urushibata, K. Kobayashi, N. Sakuma, M. Yano, A. Kato, A. Manabe: *AIP Adv.*, **6**, 025221 (2016).
- 11) A.M. Gabay, G.C. Hadjipanayis: *Scr. Mater.*, **154**, 284 (2018)
- 12) P. Tozman, H. Sepahri-Amin, Y.K. Takahashi, S. Hirose, K. Hono: *Acta Mater.*, **153**, 354 (2018).
- 13) M. Hagiwara, N. Sanada, S. Sakurada: *J. Magn. Magn. Mater.*, **465**, 554 (2018).

2018年10月17日受理, 2018年12月28日採録