

FeNi 超格子磁石材料の開発とその可能性*

Development of FeNi Superstructure Magnet and Its Potential

藏 裕彰
Hiroaki KURA

後藤 翔
Sho GOTO

渡部 英治
Eiji WATANABE

篠崎 良太
Ryota SHINOZAKI

渡辺 弘紀
Hiroki WATANABE

林 靖
Yasushi HAYASHI

FeNi alloy with superstructure of $L1_0$ -type phase (SS-FeNi) is expected as a rare-earth-free magnet with high performance. For the practical application of SS-FeNi magnet, industrial synthesis method of SS-FeNi powder with high order parameter and high purity has been required. In this study, we succeeded in synthesis of SS-FeNi through a new method, nitrogen insertion and topotactic extraction (NITE). In the method, FeNi nitride, which has the same ordered arrangement as SS-FeNi, is formed by nitridding FeNi random alloy powder with ammonia gas. Subsequently, FeNi nitride is denitrified by topotactic reaction to derive SS-FeNi with high purity. A resin bonded magnet using the obtained SS-FeNi powder showed excellent thermal stability. SS-FeNi magnets have high potential as magnets for in-vehicle motors expected to be used under high temperature.

Key words :

Motor, Rare-earth-free magnet, FeNi superstructure magnet, EV

1. はじめに

近年、地球環境保護のために国内の電力消費の過半を占めるモーターの省エネルギー化、高効率化が強く求められている。とりわけ自動車業界では環境対応を目的とした電気自動車やハイブリッド車といった電動化車両へのシフトが急速に進んでおり、高効率モーターの重要性は年々高まっている。電動化車両には駆動用主機モーター（MG）をはじめとした100個以上のモーターが搭載されており、高トルクが求められるMGでは高性能磁石を大量に使用するため、今後世界規模で拡大する電動化車両の需要に応じて磁石の消費量が急増すると予測されている。

高性能磁石の代表格であるネオジウム磁石は、原料に使用されるネオジウム（Nd）やディスプロシウム（Dy）などのレアアース元素の産出国が限定されているため、将来にわたって安定的に磁石を確保するうえでリスクが高い材料である。そこで我々の研究グループでは、供給リスクの高いレアアースを全く使用しない、鉄（Fe）とニッケル（Ni）からなる新規の高性能磁石用の材料「FeNi 超格子」に注目し、レアアースフリー磁石の実現を目指した研究開発を行っている。

* (株) 技術情報協会の子承を得て Material Stage Vol.18, No.12, p16-20 より一部加筆して転載

2. FeNi 超格子の特徴

2.1 FeNi 超格子の永久磁石としてのポテンシャル

FeNi 超格子は Fig. 1 のように Fe と Ni が原子レベルで規則配列した $L1_0$ 型の規則合金である。1962 年に Paulevéらによって FeNi ランダム合金を磁場中で中性子照射を行いながら熱処理を行うことで得られたとするのが最初の報告であり¹⁾、その後、自然界中ではウイドマンシュテッテン構造を持つ鉄隕石中にわずかに含まれていることが発見された²⁾。FeNi 超格子はレアアースフリーでありながら高い飽和磁化 ($M_s = 1270$ kA/m)、高い磁気異方性 ($K_u = 1.37 \times 10^6$ J/m³) および高いキュリー温度 ($T_c > 550^\circ\text{C}$) を示すことが報告されている³⁾⁴⁾。ネオジム磁石との磁気特性⁵⁾の比較を Table 1 に示す。 M_s はほぼ同等であるが、 T_c が高いため耐熱性が求められるモーターでの使用に適している。一方で K_u が小さいため実用に耐えうる保磁力が得られない懸念がある。一般に磁性材料が磁石となるための指標として磁気硬さ定数 κ を用いて下式が知られている⁶⁾。

$$\kappa = \sqrt{K_u / \mu_0 M_s^2} > 1 \quad (1)$$

ここで μ_0 は真空の透磁率である。FeNi 超格子の $\kappa = 0.82$ は (1) 式を満たしていないが、上記 K_u は FeNi の規則度 S が 0.45 程度の試料の評価結果に基づくものであり、 K_u には向上の余地が残されている。 S は特定のサイトにおける Fe 原子の占有率を ρ_{Fe} としたときに、下式で定義される。

$$S = 2\rho_{\text{Fe}} - 1 \quad (2)$$

FeNi ランダム合金では $\rho_{\text{Fe}} = 0.5$ であるため $S = 0$ となり、完全に規則化した FeNi 超格子では $\rho_{\text{Fe}} = 1$ であり、 $S = 1$ となる。 $L1_0$ 型規則合金の K_u は S の 1.6 ~ 2.4 乗に比例して増大することが知られており⁷⁾、 S が 0.9 を超えるような高規則度の FeNi 超格子が実現できた場合、(1) 式を満たし、磁石としての実用可能性が高まると考えられる。

Table 1 Saturation magnetization, M_s , uniaxial magnetic anisotropy, K_u , and Curie temperature, T_c , of SS-FeNi and Nd-Fe-B

	SS-FeNi ³⁾⁴⁾	Nd-Fe-B ⁵⁾
M_s (kA/m)	1270	1280
K_u (MJ/m ³)	1.37 ($S = 0.45$)	4.6
T_c (°C)	>550	312

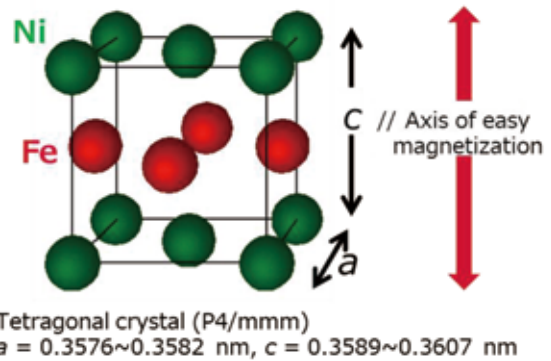


Fig. 1 Crystal Structure of ^{*}SS-FeNi (^{*}SS: Superstructure)

2.2 高 S を有する FeNi 超格子の合成

一般的に規則合金はランダム合金を規則 - 不規則転移温度 T_λ 以下で熱処理を施し、合金中の原子を相互拡散させることによって得られる。しかしながら FeNi 超格子の T_λ は 200 ~ 320°C と見積もられており⁸⁾⁹⁾、このような低温では原子拡散がほとんど生じないため、熱処理による FeNi 超格子の合成には天文学的な時間を要する¹⁰⁾。鉄隕石中に局所的に存在する FeNi 超格子は FeNi を含む隕石が宇宙空間で何億年もの時間をかけて徐冷される過程で形成される。これまでに様々な手法で拡散を促進させ FeNi 超格子を短時間で合成する手法が提案されているが、規則度が低いあるいは純度が低いといった問題があり、磁石として使用できるレベルの FeNi 超格子は得られていない。FeNi 超格子を磁石として成立させるためには S が 0.9 を超える材料を高純度かつ短時間で合成する必要があるが、従来の熱処理による拡散で実現することは非常に困難である。

以上のことから我々は高 S の FeNi 超格子を得るためには拡散を促進する従来の冶金学的な考え方とは全く異なる発想に基づいた規則化法が必要との結論に至った。そこで、Fig. 2 のように規則度 1 の FeNi 超格子と同じ規則配列した前駆物質を出発材料とし、そこ

から Fe と Ni の原子配置を壊すことなく余計な元素を抜き去るトポタクティック反応によって FeNi 超格子を合成することを考案した。トポタクティック反応による規則合金の合成事例は報告されていないが、Fe と Ni が拡散しない低温でトポタクティック反応を実現できれば高 S の FeNi 超格子の実現可能性はあると考えた。以上の合成スキームに基づいて、FeNi 超格子と Fe と Ni が同じ規則配列を有し低温でも拡散可能な軽元素で構成される物質を探すことでたどり着いたのが窒化脱窒素 (Nitrogen Insertion and Topotactic Extraction : 以下 NITE と略す) 法である。

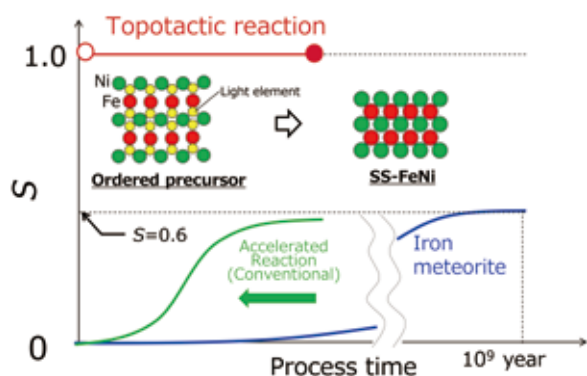


Fig. 2 Synthesis of SS-FeNi with high order parameter through topotactic reaction

3. NITE 法による FeNi 超格子の合成結果

NITE 法では Fig. 3 の通り、原料である (a)FeNi ランダム合金の粉末を窒化することで規則化した (b) FeNi 窒化物を合成し、その後、トポタクティック脱窒素により短時間で (c)FeNi 超格子を得ることができる。窒化はアンモニアガスとの反応、トポタクティック脱窒素は水素ガスとの反応によって生じる。以上のとおり、NITE 法は非常にシンプルなプロセスであるため工業的生産にも適している。

Fig. 4 に (a)FeNi ランダム合金、(b)FeNi 窒化物、(c) FeNi 超格子の X 線回折パターンを示す。解析の結果、FeNi 窒化物は単一相で得られており Fig. 3 中に示されるような Fe と Ni が完全に規則化した結晶構造を有していることが明らかとなった。脱窒素後の試料では図中の矢印で示される規則構造に由来する回折ピーク

(超格子ピーク) が新たに出現しており、これは NITE 法により FeNi 超格子が得られた証左である。 S は超格子ピークの強度から見積もることが可能であるが、これまでに得られた FeNi 超格子の S は最も高い試料で 0.78 と見積もられている。この S の値は隕石中に局所的に含まれる FeNi 超格子よりも高く、狙い通りトポタクティック反応によって従来のプロセスでは実現しえない高い規則度を実現することに成功した。目標である 0.9 には届いていないが、これまでに脱窒素の条件を変えることで規則度が変動することがわかっている。今後脱窒素条件を最適化し完全なトポタクティック脱窒素を実現することでさらなる S の向上が期待できる。

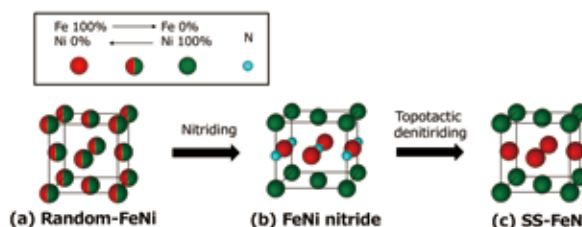


Fig. 3 Synthesis scheme of NITE method

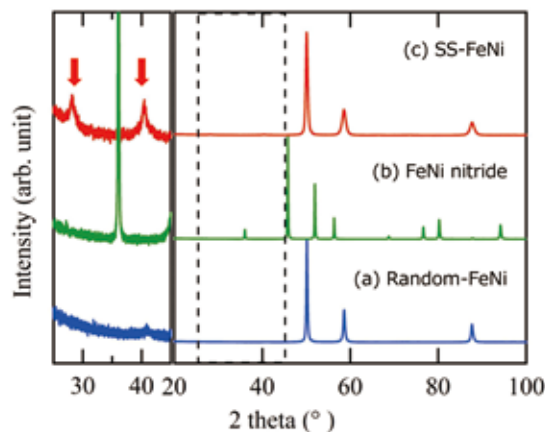


Fig. 4 XRD patterns of (a) random-FeNi, (b) FeNi nitride and (c) SS-FeNi

4. NITE 法で合成した FeNi 超格子の磁気特性

Fig. 5 に NITE 法で得られた $S = 0.71$ の FeNi 超格子と原料である FeNi ランダム合金の MH 曲線を示す。ランダム合金が超格子になることで保磁力 H_c が 14.5 kA/m から 142 kA/m に上昇した。FeNi 超格子では

2.4 MA/m の外部印加磁場下においても磁気飽和に至らず、高い磁気異方性を有していることが示唆された。これらの現象は S の向上により K_u が増大したために生じたものと考察される。

FeNi 超格子の利点である高 T_c の効果を検証するために、飽和磁化 M_s と H_c の温度依存性の評価を行った。その結果を Fig. 6 に示す。 M_s は測定に使用した磁気測定装置の上限である 2.4 MA/m の磁場印加下における磁化の値をプロットした。 M_s と H_c は 27°C の値で規格化を行った。比較のために、一般的なネオジム磁石の温度特性^{11) 12)} をともに示した。 FeNi 超格子は高 T_c の効果によりネオジム磁石に比べて温度上昇に伴う磁気特性の減少が緩やかであることが明らかとなった。 450°C 以上では FeNi 超格子の H_c は激減し、600°C ではほぼゼロとなった。その後室温に戻しても保磁力は戻らなかったため、この H_c の激減は超格子が分解し、FeNi ランダム合金に相転移したことに起因すると考えられる。言い換えれば FeNi 超格子の T_d を超える 400°C においても、Fe と Ni の相互拡散がほとんど起こらないため規則構造が維持されていることを示している。 FeNi 超格子の 400°C 以下での H_c の減少率は 0.01%/K と極めて小さく、実用上十分すぎる耐熱性を有していることが明らかとなった。

FeNi 超格子を磁石として用いるためには 500 kA/m 以上の保磁力が必要であるが、現在の保磁力はその 4 分の 1 程度であり十分な保磁力が得られているとは言いがたい。 S が向上し、比較的高い K_u を有しながらも保磁力が発現しない理由として、合成過程において FeNi 超格子の粒子のネッキングが生じていることが挙げられる。 Fig. 7 に FeNi 超格子の透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : 以下 TEM と略す) の像とその電子線回折 (Electron Diffraction : 以下 ED と略す) パターンを示す。今回得られた FeNi 超格子は TEM 像から明らかなように、隣の粒子と強く結合し、また ED パターンがリング状となっていることからその結晶の方位がランダムになっていることがわかる。磁石が優れた特性を発現するためには磁石粒子が磁氣的に孤立し、かつ結晶の方位が揃っていることが重要である。今後は FeNi 超格子粒子を孤立させ、加えて結晶配向処理を施すことによって保磁力

の改善と磁石としての高特性化を目指す計画である。

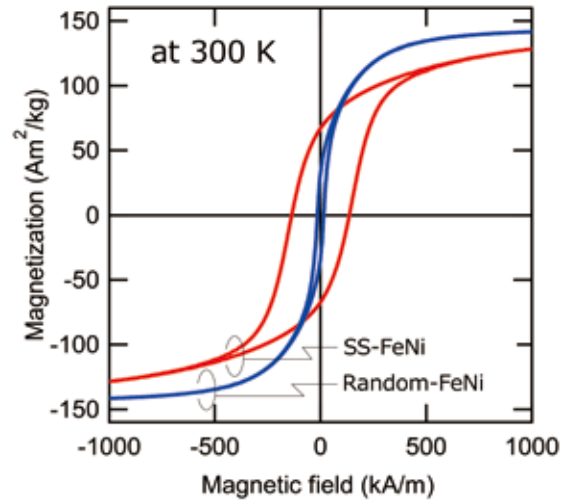


Fig. 5 Hysteresis curves of random-FeNi powder and SS-FeNi powder

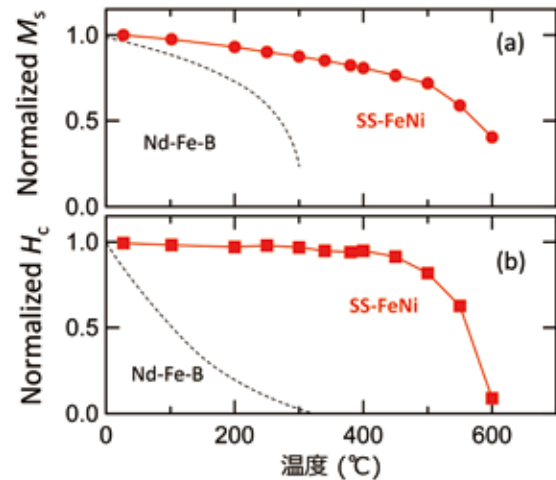


Fig. 6 Comparison of temperature dependence of M_s and H_c between SS-FeNi and Nd-Fe-B magnet

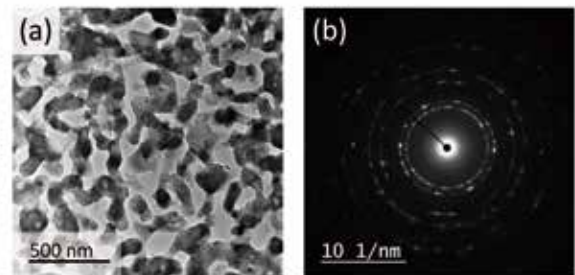


Fig. 7 (a)TEM image and (b)electron diffraction pattern of SS-FeNi powder

5. おわりに

NITE法で得られるFeNi超格子は高い S を有しており、耐熱性にも優れていることから磁石材料として非常に高いポテンシャルを有している。開発したNITE法はFeNi超格子を磁石化に適した粉末形状で得ることができる利点がある。合成したFeNi超格子粉末を用いてボンド磁石の作製を試みたところ、Fig. 8のように磁石として機能することを確認できた。今後はモーター用磁石への適用を目指し、 S と保磁力の向上のための研究を継続して行う予定である。

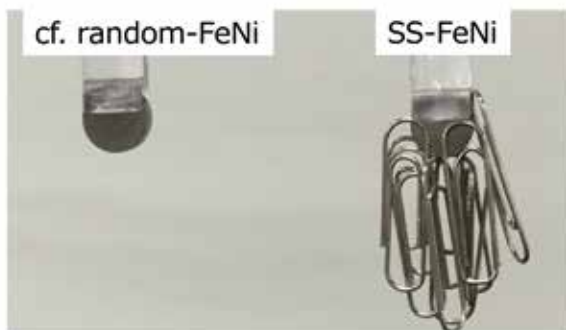


Fig. 8 SS-FeNi resin bonded magnet

謝辞

本研究の成果は、嶋田雄介、水口将輝、高梨弘毅（以上、東北大学）、柳原英人、喜多英治（以上、筑波大学）との共同研究によるものです。各氏のご協力に深く感謝を申し上げます。また、この成果は、（国研）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業未来開拓研究プログラム「次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発」の結果得られたものです。

参考文献

- 1) J. Paulevé, et. al., "Une nouvelle transition ordre-désordre dans Fe-Ni (50-50)". *J. Phys. Radium* 23, 841 (1962) (in French).
- 2) J. F. Petersen, et. al., "Mössbauer spectroscopy of an ordered phase (superstructure) of FeNi in an iron meteorite". *Phys. Lett.* 62A, 192-194 (1977).
- 3) L. Néel, et. al., "Magnetic properties of an iron-nickel single crystal ordered by neutron bombardment". *J. Appl. Phys.* 35, 873-876 (1964).

- 4) P. Wasilewski, et. al., "Magnetic characterization of the new magnetic mineral tetraetaenite and its contrast with isochemical taenite". *Phys. Earth Planet. Inter.* 52, 150-158 (1988).
- 5) K. H. J. Buschow, *Handbook of Magnetic materials*, vol.10, 506 (1997).
- 6) J. M. D. Coey, "Permanent magnets: Plugging the gap" *Scripta Mater.* 67, 524-529 (2012).
- 7) Y. Kota, et. al., "A. Relationship between magnetocrystalline anisotropy and orbital magnetic moment in L10-type ordered and disordered alloys". *J. Phys. Soc. Jpn.* 81, 084705 (2012)
- 8) J. F. Albertsen, et. al., "Meteorites and thermodynamic equilibrium in f.c.c. iron-nickel alloys (25–50% Ni)". *Physica Scripta* 22, 171-175 (1980).
- 9) T. Mohri, "First-principles calculations of stability and phase equilibria in the Fe–Ni system". *J. Mater. Sci.* 50, 7705-7712 (2015).
- 10) K. B. Reuter, et. al., "Determination of the Fe-Ni phase diagram below 400°C". *Metall. Trans. A* 20, 719-725 (1989).
- 11) <https://www.nims.go.jp/news/press/2014/10/2014102000.html> より抜粋
- 12) <https://www.jst.go.jp/pr/announce/20140326/index.html> より抜粋

著者



藏 裕彰

くら ひろあき

マテリアル研究部 博士(工学)
磁石材料・鉄心材料の研究開発に従事



後藤 翔

ごとう しょう

マテリアル研究部
FeNi 超格子磁石の研究開発に従事



渡部 英治

わたなべ えいじ

マテリアル研究部
FeNi 超格子磁石の研究開発に従事



渡辺 弘紀

わたなべ ひろき

エレクトロニクス研究部
半導体材料の研究開発に従事



篠崎 良太

しのざき りょうた

マテリアル研究部 博士(工学)
FeNi 超格子磁石の研究開発に従事



林 靖

はやし やすし

技術開発推進部
磁性材料の研究開発に従事後、現在は環境負荷物質調査に従事