

## 鑄造多結晶 Tb-Dy-Fe 系合金の構造と磁歪特性

### Structures and Magnetostriction of a Tb-Dy-Fe System for Casting Polycrystalline Alloys

小野秀昭・島田宗勝・東馬秀夫\*

日産自動車(株) 総合研究所 材料研究所, 横須賀市夏島町1番地 (〒237-8523)

\*三徳金属工業(株) 金属開発部, 神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 (〒658-0013)

H. Ono, M. Shimada and H. Toma\*

Materials Research Laboratory, Nissan Research Center, Nissan Motor Co., Ltd., 1 Natsushima-cho, Yokosuka 237-8523

\*Research & Development Dept., Santoku Metal Industry Co. Ltd., 4-14-34, Fukaekita-cho, Higashinada-ku, Kobe 658-0013

(1998年10月14日受理, 1999年1月21日採録)

The structures and magnetostrictive properties of  $Tb_xDy_{1-x}Fe_{1.9}$  ( $x = 0.25, 0.30, 0.35, 0.50, 0.70$ ) alloys prepared by a conventional induction melting and casting method were investigated. These alloys had a columnar structure in the thermal flow direction, and their grain size decreased with increasing Tb content. The magnetic and magnetostrictive properties reflected the magnitude of the magnetocrystalline anisotropy and the saturation magnetostriction. The result is related to the Tb/Dy ratio of alloys. The magnetostriction increased to more than 1500 ppm by annealing, and with decreasing the lattice spacing of the Laves phase. Grain growth was observed simultaneously.

**Key words:** magnetostriction,  $Tb_xDy_{1-x}Fe_{1.9}$  ( $x = 0.25, 0.30, 0.35, 0.50, 0.70$ ), casting, polycrystalline alloys, columnar structure, annealing, Laves phase, lattice spacing, grain growth

#### 1. はじめに

Tb-Dy-Fe 系合金は, 1973年に Clark が  $TbFe_2$  と  $DyFe_2$  の大きな結晶磁気異方性を低減することにより実用材料として注目を集めた磁歪材料であり, 1000 ppm 以上の大きな磁歪特性を示すことが報告された<sup>1)</sup>. この報告以降, Mn 置換材料による軟磁気特性の改善<sup>2,3)</sup>, 低温での温度特性改善 (スピン再配列温度の低減)<sup>4)</sup>などの検討が加えられ, 各種のセンサ, アクチュエータへの応用が試みられている<sup>5-7)</sup>.

これらの超磁歪材料の磁歪特性については, 主にゾーンメルト法やブリッジマン法を用いた結晶方向が制御された単結晶に近い材料において多数の報告例が存在する. 多結晶材料における報告例<sup>8-10)</sup>も一部には見られるが, 構造と磁歪特性に関するものは少ない. そこで本検討では, 製造工程が容易でありコストメリットも期待できる鑄造多結晶合金を用いて,  $Tb_xDy_{1-x}Fe_{1.9}$  組成合金の構造と磁歪特性, 並びに熱処理による影響について詳細に検討した.

#### 2. 実験方法

検討に用いた合金組成は,  $Tb_xDy_{1-x}Fe_{1.9}$  組成式において  $x = 0.25, 0.30, 0.35, 0.50, 0.70$  と変化させた. Fig. 1

に示すように, 各組成の原料を真空中誘導加熱溶解及び鑄造凝固 ( $10^{-2}$  Torr) により, 合金インゴットを作製した. インゴットの一部はその後,  $950^{\circ}C \times 5$  h の真空中熱処理 ( $10^{-6} \sim 10^{-3}$  Torr) を行なった. 得られたインゴットから  $5 \times 5 \times 5$  mm<sup>3</sup> にサンプルを切出し, 測定試料とした.

磁歪特性は, 0~40 MPa の圧縮プリストレスを試料に印加した状態で, 外部磁界を最大 480 kA/m 程度印加した時の試料の伸びをフォトプローブで検出した. 試料の結晶構造及び結晶配向性は X 線回折法, 組織構造は金属顕微鏡及び SEM を用いて評価し, 元素分布状態は EPMA により観察した. 磁気特性は VSM 及びパルス磁化測定器により測定した.

#### 3. 結果並びに考察

##### 3.1 磁歪特性及び磁気特性

本検討で得られた鑄造多結晶合金は, Fig. 1 に示すように熱流方向に柱状組織が成長しており, また柱状組織はラーベス相が  $\langle 011 \rangle$  配向する傾向を示している.  $5 \times 5 \times 5$  mm<sup>3</sup> サイズの試料では, 柱状組織に平行方向の磁歪量はこれに垂直方向の磁歪量より大きいため (柱状組織に垂直方向の磁歪量は, 平行方向の磁歪量の約 80~90%程度), 以下のデータは柱状組織に平行方向の磁歪量を示している. Fig. 2 は磁歪量に対してほぼ最適なプリストレス条件であると考えられる圧縮プリストレス 10 MPa において,  $950^{\circ}C \times 5$  h 熱処理後合金の  $x$  の変化に伴う磁歪量変化を示している. 同図には印加磁界を 80~400 kA/m とした場合を示しているが, 磁歪量は印加磁界とともに増大している. 組成に対する依存性については,  $x = 0.25 \sim 0.3$  の範囲で急激に上昇し,  $x = 0.3$  においてピークを示し, その

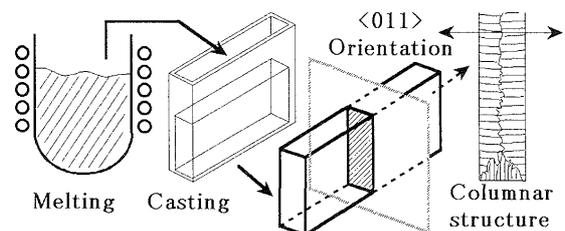


Fig.1 Schematic diagram of sample preparation.

後,  $x$  とともに一定あるいは増加する傾向を示している. また, Fig. 3 は最大 80 MA/m のパルス磁界を用いた磁化測定により得られた磁化曲線を示している. 最も結晶磁気異方性が小さいと考えられる  $x = 0.3$ <sup>9)</sup> 組成では, 印加磁界に対して磁化曲線の急峻な立上りを示しているが,  $x$  の増加とともに結晶磁気異方性の増大に対応して磁化の立上りが悪く磁化が飽和し難くなっている様子が観察される. これに対応して Fig. 2 の磁歪特性においても  $x = 0.3$  において観察される磁歪量のピークはこの組成付近での異方性の低下を反映し, また  $x = 0.3$  以上での磁歪量の増加は, Tb 量の増加による飽和磁歪定数  $\lambda_{111}$  の増加<sup>10)</sup> を反映していると考えられる.

Fig. 4 は, 80~400 kA/m の磁界印加時の圧縮プリストレス変化に対する磁歪量を示している. 熱処理後の磁歪量は, 0~20 MPa の範囲においてプリストレスの増加とともに増加し, 特に低磁界 (80 kA/m) 印加時は 20 MPa 以降における磁歪量の減少を示す顕著なプリストレス依存性が認められる.

プリストレス  $P$  による磁気弾性エネルギー  $E$  は,

$$E = -3/2 \cdot P \cdot \lambda_s \cdot \cos^2 \theta$$

に従って変化する (ここで  $\lambda_s$  は飽和磁歪定数,  $\theta$  はプリストレス印加方向と磁化方向のなす角である). これは一種の一軸異方性であり, 圧縮プリストレスでは  $P < 0$ , (Tb-Dy)Fe<sub>2</sub> 合金の飽和磁歪定数は  $\lambda_s > 0$  であるため, 低

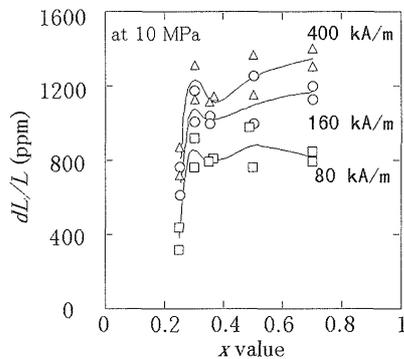


Fig. 2 Effect of the  $x$  value on magnetostriction for  $Tb_xDy_{1-x}Fe_{1.9}$  alloys after annealing.

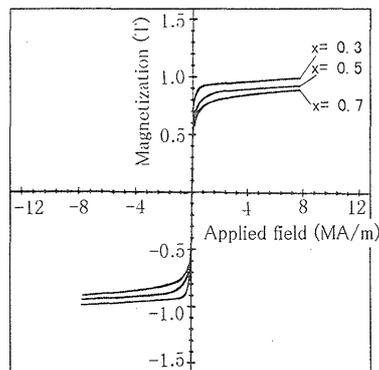


Fig. 3 Magnetization curves of  $Tb_xDy_{1-x}Fe_{1.9}$  alloys using pulsed magnetic fields.

磁界印加では磁気モーメントが磁界に対して平行になることが困難となり, 磁歪量が減少すると考えられる<sup>11)</sup>. また, 飽和磁歪定数  $\lambda_s$  が正の大きな組成, すなわち  $x$  が大きな組成ほど応力による異方性が大きくなり, そのため  $x$  の増加とともに低磁界印加時の磁歪量低下が顕著であると考えられる.

以上のように, 一般的な鋳造法により得られた柱状組織を有する Tb-Dy-Fe 系合金においても, 既に報告されている単結晶材料が有する磁気特性及び磁歪特性を反映した諸特性が得られると考えられる.

### 3. 2 熱処理に伴う磁歪量の変化

Fig. 4 において, 熱処理前後の磁歪特性に着目すると, いずれの組成においても熱処理により磁歪量は大きく増大する傾向を示しており, また, 熱処理前の状態ではプリストレス変化に伴う磁歪量の変化は小さく, 顕著な依存性を示してはいない様子が観察される. 同図の熱処理前後の磁歪特性の変化は柱状組織に平行方向の特性を示しているが, 垂直方向の磁歪特性も同様の傾向を示している. これらの熱処理前後の変化に対して, 試料の諸特性を以下に評価した.

Fig. 5 は, 熱処理前後の試料の組織観察結果である. 観

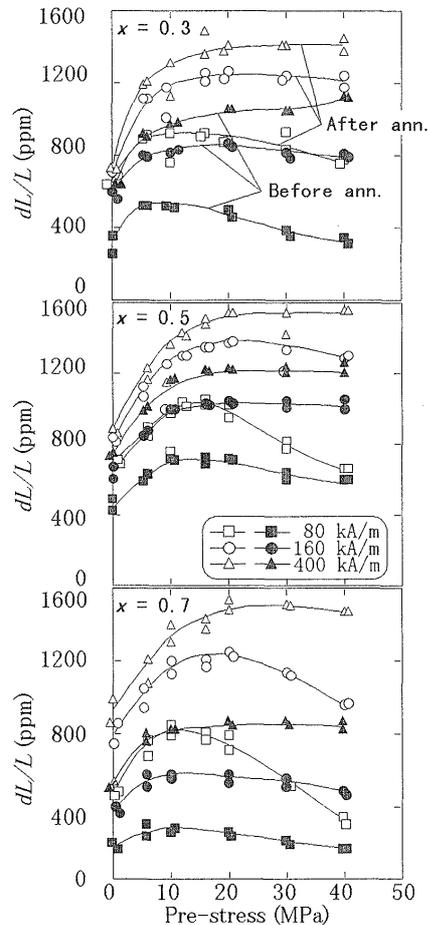


Fig. 4 Effect of compressive prestress on the magnetostriction for  $Tb_xDy_{1-x}Fe_{1.9}$  alloys.

察は熱流方向に平行な平面を研磨後、ナイタールにてエッチングした。試料からは熱流方向に成長する柱状組織が観察され、 $x$ の増加に伴い結晶粒が微細化する傾向を示している。Fig. 6は、組織観察結果から得られた平均結晶粒径を示している。熱処理後の結晶粒径は $x = 0.25 \sim 0.5$ の範囲で一定であり、 $x = 0.7$ で大きく減少している。これらの結晶粒径とFig. 2の磁歪特性との相関はあまり認められない。また、 $x = 0.5$ 組成では casting時に熱流方向の試料厚さを増加させて意図的に結晶粒径を増大させた試料( $\Delta$ 及び $\blacktriangle$ )についても合わせて示しているが、熱処理前後のいずれの試料においても図示はしていないが磁歪特性の違いは全く認められていない。

Fig. 7は柱状組織に垂直な平面からのX線回折パターンである。面指数は全て $RFe_2$ ラーベス相の回折ピークと一致するものである。熱処理前では、 $x = 0.25 \sim 0.5$ ではラーベス相単相であるが、 $x = 0.7$ ではラーベス相に加えて僅かに $RFe_3$ 相が生成する様子が観察される。熱処理後においてはすべての組成でラーベス相単相を示している。結晶の配向性は、粉末試料からの回折ピーク強度と比較して、(022)面及び(044)面からのピーク強度が大きく、柱状組織の成長方向に $\langle 011 \rangle$ 配向する傾向を示すものと考えられる。また、 $\langle 011 \rangle$ 配向の程度は $x$ の増加に伴い減少する傾向にあり、組織構造との対応を示している。

Fig. 8は試料を乳鉢で粉砕して粉末状態で得られたX線回折パターンから得られた(044)面間隔を $x$ の変化とともに示したものである。ラーベス相の面間隔は $x$ の増加により増加し、熱処理により減少傾向を示している。熱処理後の面間隔は、 $DyFe_2$ と $TbFe_2$ の既報告値(JCPDS-ICDD

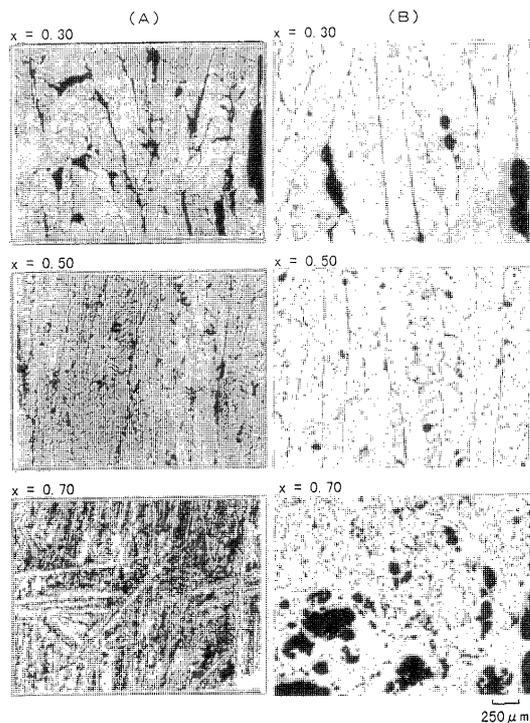


Fig.5 Optical micrographs of  $Tb_xDy_{1-x}Fe_{1.9}$  alloys in thermal flow direction. A: before annealing, B: after annealing.

カード値)の内挿値とほぼ一致している。一般的に金属系材料では熱処理により内部応力の緩和、結晶中の転移の減少又は不純物元素の析出などにより面間隔がバルク状態の理想的な値に近づくことは度々観察される。今回の casting合金においてもほぼ同様の理由によりラーベス相面間隔が熱処理により減少したものと考えられる。また、 castingブロック状態における面間隔に関しては、柱状組織に垂直及び平行な平面からのX線回折パターンを測定し、それらの比較を試みた。 castingブロック状態においても熱処理による面間隔の減少傾向は、いずれの方向の回折パターンからも認められた。しかしながら、柱状組織に平行な平面からのX線回折パターンは垂直な平面からのそれと比較して回折ピークがブロードであり、面間隔の見積りは精度上に問題があると考えられ、両者の比較は出来なかった。

Fig. 9は $x = 0.5$ における熱処理後試料のEPMAマッピング図である。元素分布については、結晶粒内と比較して結晶粒界では、Tbがリッチであり、Dy及びFe濃度が減少していることが分かる。熱処理前後において、結晶粒成長

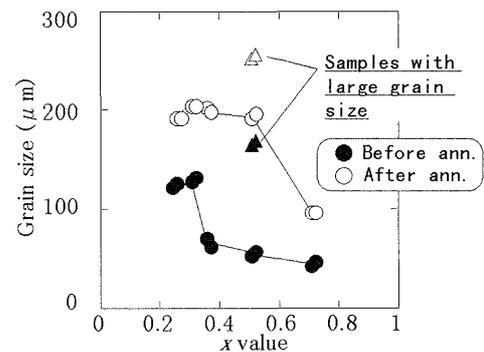


Fig.6 Effect of the  $x$  value on the grain size for  $Tb_xDy_{1-x}Fe_{1.9}$  alloys.

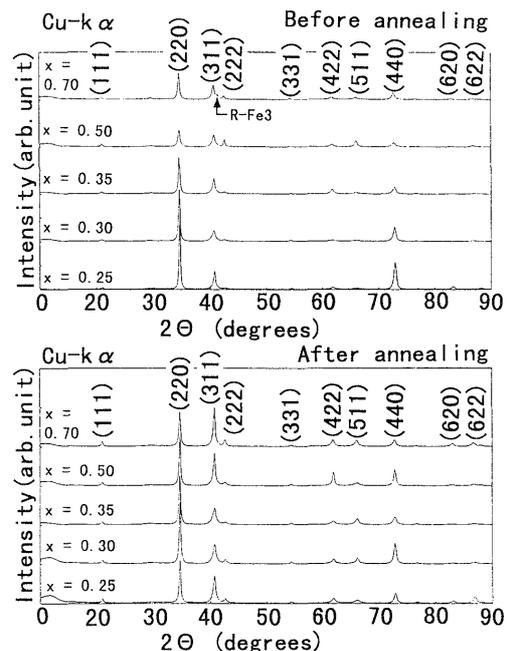


Fig.7 X-ray diffraction patterns for  $Tb_xDy_{1-x}Fe_{1.9}$  alloys with cross-sections perpendicular to the columnar structure.

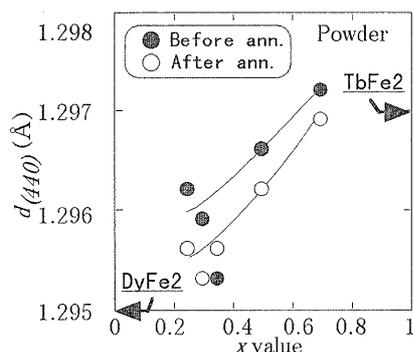


Fig.8 Effect of the x value on the lattice spacing for  $Tb_xDy_{1-x}Fe_{1.9}$  alloys.

の様子は確認できるが、結晶粒内と結晶粒界の元素分布の傾向、結晶粒界の幅などに関する大きな変化は認められず、また、x の変化に対しても同様の傾向が確認された。

熱処理に伴う合金構造の変化については、結晶粒成長は認められるが、x = 0.5 組成における結晶粒径の変化による磁歪特性の変化が認められないことから、結晶粒成長が磁歪量増加に大きく影響を与えているとは考えにくい。その他の化合物生成相、ラーベス相の配向性、元素分布状態の熱処理による顕著な違いは認められておらず、合わせて、前述のように熱処理に伴う磁歪特性の変化は柱状構造の方向性にもあまり影響を受けていないものと考えられる。また、図示していないが熱処理による保磁力の減少も認められており、熱処理に伴う軟磁気特性の改善が磁歪特性に与える影響も無視できない。

今回の検討では、熱処理前後における超磁歪合金の顕著な変化は結晶粒成長、ラーベス相面間隔の減少及び軟磁気特性の改善であるが、しかしながら、これらの変化が熱処理前後の磁歪特性の変化（熱処理による磁歪量の増加、又は熱処理によるプリストレス依存性の変化）に与える影響については、今後さらに検討を要する。

## 5. 結 言

以上のように、簡易的な Tb-Dy-Fe 系鑄造合金における熱処理に伴う磁歪特性と構造の変化について検討し、以下の結果が得られた。

- 1) 一般的な鑄造法で得られた多結晶 Tb-Dy-Fe 系合金は熱流方向に成長する柱状構造を有し、Tb 量の増加とともに結晶粒径が減少する傾向を示した。
- 2) 鑄造合金は Tb/Dy 元素比に大きく依存した磁気特性並びに磁歪特性を示した。
- 3) 磁歪量は熱処理により顕著に増加し、最大 1500 ppm 以上を示した。代表的な合金の磁歪特性は以下の通りである。

$Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.9}$  : 900~1300 ppm,  $Tb_{0.5}Dy_{0.5}Fe_{1.9}$  : 1000~1500 ppm (950°C × 5 h 熱処理後、プリストレス 10 MPa 時、磁界 80~400 kA/m 印加時)

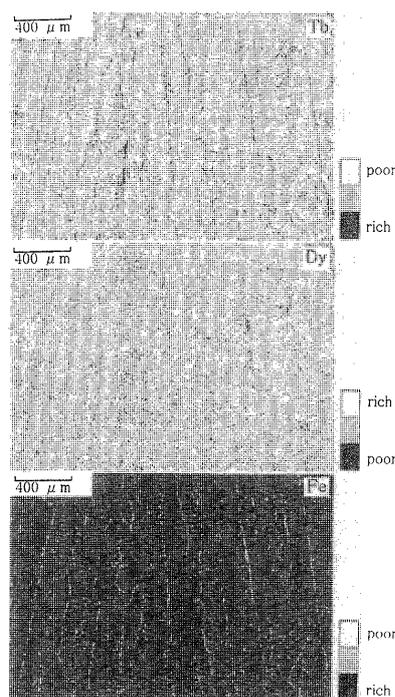


Fig.9 EPMA mapping images for  $Tb_{0.5}Dy_{0.5}Fe_{1.9}$  alloy after annealing.

- 4) 熱処理前では圧縮プリストレスの変化に伴う磁歪量の変化は少ないが、熱処理により圧縮プリストレスの増加に大きく依存した磁歪特性を示した。
- 5) 熱処理により、生成相、ラーベス相配向性、元素分布には大きな変化は認められず、結晶粒成長及びラーベス相面間隔の減少が認められた。

## 文 献

- 1) A.E. Clark, H.S. Belson and N. Tamagawa: AIP Conf. Proc., No. 10, 1973, p.749.
- 2) T. Kobayashi, I. Sasaki, T. Funayama and M. Sahashi: *J. Appl. Phys.*, **76**, 7024(1994).
- 3) K. Prajapati, A.G. Jenner and R.D. Greenough: *IEEE Trans. Magn.*, **29**, 3514(1993).
- 4) A.E. Clark, J.P. Teter and M. Wun-Fogle: *J. Appl. Phys.*, **69**, 5771(1991).
- 5) J. Dyberg: Proc. 1st Int. Conf. Giant Magnetostrictive and Amorphous Alloys for Sensors and Actuators, 1986, p.192.
- 6) A. Lundgren, H. Tiberg, L. Kvarnsjö, A. Bergqvist and G. Engdahl: *IEEE Trans. Magn.*, **29**, 3150(1993).
- 7) H. Wakiwaka, T. Umezawa, H. Yamada, K. Kobayashi and T. Yoshikawa: *IEEE Trans. Magn.*, **29**, 2443(1993).
- 8) U. Atzmony, M. Darie, E. Bauminger, D. Lebenbaum, I. Nowik and S. Offer: *Phys. Rev.*, **B7**, 4220(1973).
- 9) A.E. Clark: AIP Conf. Proc. No.18, 1974, p.1015.
- 10) A.E. Clark, J. Cullen, O. McMasters and E. Callen: AIP Conf. Proc. No.29, (1976), p.192.
- 11) N. Galloway, R.D. Greenough, M.P. Schulze and A.G.I. Jenner: *J. Magn. Magn. Mater.*, **119**, 107(1993).