研 究

メカニカルアロイングを用いた Tb-Dy-Fe 合金の作製とその固化成形

杉山 明^{☆1}, 小林 慶三^{☆1}, 尾崎 公洋^{☆1}, 松本 章宏^{☆1}, 西尾 敏幸^{☆1}, 草加 勝司^{☆2}^{☆1} 名古屋工業技術研究所, 〒462-8510 名古屋市北区平手町 1-1.^{☆2} 大同工業大学応用電子工学科, 〒457-8531 名古屋市南区大同町 2-21.

Synthesis of Tb-Dy-Fe Alloy by Mechanical Alloying and Its Consolidation

Akira Sugiyama^{☆1}, Keizo Kobayashi^{☆1}, Kimihiro Ozaki^{☆1}, Akihiro Matsumoto^{☆1}, Toshiyuki Nishio^{☆1}
and Katsushi Kusaka^{☆2}^{☆1}National Industrial Research Institute of Nagoya, AIST, MITI, 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462-8510.^{☆2}Dept. Applied Electronics, Daido Institute of Technology, 2-21 Daido-cho Minami-ku, Nagoya 457-8531.

Received February 9, 1999

SYNOPSIS

The formation process of Tb-Dy-Fe giant magnetostrictive alloy made by the mechanical alloying (MA) and the spark plasma sintering (SPS) was investigated. The MA was performed in a planetary ball mill using three elemental powders. The powders were prepared by the mixing of $(\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x})\text{Fe}_y$ ($x=0-1.0$, $y=1.6, 1.8, 2.0$). The MA powders were consolidated by SPS method. From the result of X-ray analysis, the structure of the MA powder was close to amorphous after milling for 360ks. During SPS, the structure of sample heated below 773K was not change from that of room temperature. On the other hand, the structure of sample heated above 773K was change to intermetallic compounds such as TbFe_2 , DyFe_2 and $\text{Dy}_6\text{Fe}_{23}$. From the result of X-ray analysis, the amount of $\text{Dy}_6\text{Fe}_{23}$ phase, which is not useful for magnetostrictive effect, was smallest after SPS by using the composition of $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ powders. The relative density of sample after SPS at 1073K was about 98%. It was found that the composition of $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ and sintering temperature of 1073K were the best condition for making magnetostrictive alloy by using MA and SPS.

KEY WORDS

giant magnetostriction, mechanical alloying, Tb-Dy-Fe

1 緒 言

Tb-Dy-Fe 合金は、磁界を加えるとその材料の寸法が大きく変化する材料、すなわち磁歪材料として知られている。特にラーベス相である TbFe_2 は A.E.Clark ら¹⁾によって報告され、最も大きな磁歪を示す金属間化合物相として知られている。磁歪材料は磁界の大きさによって伸縮量が変化するため、振動板などに応用されている²⁾。しかし、この化合物が大きな磁歪を得るためには大きな磁界が必要であるため、低磁界での磁歪の改善が求められてきた。結晶磁気異方性を低減するための Dy の添加もその一つである。また、材料のアモルファス化による改善も検討されている^{3,4)}。

試料作成方法としては、膜厚による特性の制御が容易でアモルファス相のような非平衡相の生成も可能なスパッタ法による研究が多い^{4,5)}。そのため、試料の形状もマイクロマシンなどを考慮に入れた薄膜に関する研究が多いようである。より複雑な形状の材料を作製するために、従来の鑄造法による

作製方法^{7,8)}も行われている。比較的容易に自由な形状を作製できる方法としては、鑄造材料を粉碎し、粉碎粉末を焼結する粉末冶金的手法がある^{9,10)}。

本研究では、粉末の作成方法にメカニカルアロイング(以下 MA)法を用いて、磁歪材料の作製を試みた。MA 法では素粉末を固相反応を利用して強制的に合金化するため、溶解材を粉碎して再焼結する手法に比べて、結晶粒径の微細化が予想される。また、素材の融点、比重差といった物性によらず合金化でき、素材を原子レベルで混合することが可能であるため、アモルファス相のような非平衡材料を作製できる可能性がある。従って、粉末時の非平衡状態を維持したまま固化できれば、アモルファス薄膜の場合と同様に低磁界での磁歪の改善が期待できる。そこで、さらに、得られた粉末はパルス通電焼結法により低温短時間での成形を行った。本研究では、MA による粉末の作製とその成形メカニズムに視点を絞って報告する。

2 実験方法

Tb (99.9mass%Tb, 粒径約 0.8mm) 粉, Dy (99.9mass%Dy, 粒径約 0.8mm) 粉, Fe (99.85mass%Fe, 粒径約 100 μ m) 粉を出発原料として, $(\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x})\text{Fe}_y$ ($x=0-1.0$, $y=1.6, 1.8, 2$) 組成の粉末をメカニカルアロイング (以下 MA) 法を用いて合成した. MA は遊星型ボールミル (伊藤製作所製: LA-PO.4) を用いた. 酸素, 窒素の混入を防ぐため, 容器内を真空中に排気した後, 20kPa の Ar 雰囲気中で置換した. ミリングは最長 720ks 間行った. MA で使用したボールおよび容器は Cr 鋼製とした. 試料重量はボールの重量の 1/20 とした. ミリングに際しては助剤などは使わなかった.

得られた粉末はパルス通電焼結装置 (Spark Plasma Sintering) (住友炭素工業製: SPS-510L) (以下 SPS) で成形した. 成形では, ϕ 10mm のカーボン製ダイ, カーボン製パンチ, または ϕ 10mm の超硬合金製ダイ, パンチによって最高 250MPa の圧力を加えた. 焼結は 10Pa の減圧雰囲気中で行い, 昇温速度 50K/min で, 最高 1073K まで加熱し 300 秒間保持した.

MA 粉, 成形体は X 線回折法により構成相の同定を行った. また, 光学顕微鏡や SEM/EDX によって組織観察, 組成の分析を行った.

3 実験結果および考察

3.1 メカニカルアロイング

Fig.1 に様々な時間で MA 合成し, 得られた粉末の X 線回折結果を示す. ミリング時間が 3.6ks あるいは 36ks では Fe, Tb, Dy の各ピークが残存しており, 各元素の混合, 合金化が不十分であると思われる. ミリング時間が 180ks 以上になるとブロードな回折ピークとなった. 特に, ミリング時間が 360ks になると, 回折ピークはブロードになり, アモルファスに近い

構造になっているものと推察された. しかし, 360ks ミリング後も Fe の第一回折ピークと見られるピークは残存しており, Fe は微細化しているものの, 完全にアモルファス化することなく残っていると考えられる. さらに, ミリング時間が 720ks になると新たなピークが出現しており, アモルファス状態から新しい相が生成したと思われる. ここで, 磁歪特性を考慮すると, MA 終了の段階では化合物相が存在せず, 成形時に微細なラーベス相 (TbFe_2 , DyFe_2) が均一に分散していることが望ましい. 従って, MA 粉末の段階で Fe 以外の結晶相が現れていない, 360ks がミリングの最適条件であると考えられる. なお, これらの結果は Tb, Dy, Fe の割合を変えてもほぼ同様であった. ところで, MA 終了時の粉末内に存在する結晶粒の大きさは測定できていないが, SEM による観察から得られた MA 粉末の粒径は 10~20 μ m 程度であった. また, MA 処理後の粉末の回収率は組成によらず 60~70% であった. ミリング前後での組成の変動をチェックするため, MA 後の粉末を EDX により組成分析した結果, 原子比で Tb : Dy : Fe = 10.7 : 25 : 64.3 の出発組成に対し, 得られた粉末の組成は測定値で Tb : Dy : Fe = 9.43 : 22.84 : 67.73 であり, ほぼ配合通りの組成になっていた. 希土類元素を多く含む試料をミリングした場合, 容器やボール等への付着が多いが, この組成の粉末は良好な回収率を示しており, 得られた粉末にも出発原料と比較して, 組成的に変動していないことから, 十分に混合されているものと考えられる.

3.2 固化成形

次にこのようにして得られた粉末を, SPS を用いて固化成形を試みた. Fig.2 に $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ 組成の粉末の場合の収縮

Fig.1 XRD patterns of mechanically alloyed $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.7})\text{Fe}_2$ alloy. milling for (a) 3.6ks, (b) 36ks, (c) 180ks, (d) 360ks, (e) 720ks.

Fig.2 Shrinkage in height during SPS of mechanically alloyed $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ powder. Symbols of (a)~(e) shows heat treatment temperatures. XRD patterns after heat treatment were shown in Fig.4.

曲線を示す。なお、この曲線には黒鉛の型の収縮、膨脹が含まれている。また、その他の組成の粉末を用いた場合にも同様の収縮曲線が得られた。焼結開始直後は若干膨脹するが、やがて徐々に収縮を開始した。773Kまでは単調に収縮量が増加するが、773K付近で収縮が一度停止し、より高温で再度収縮が始まった。773K前後で焼結を停止すると、773K以下では粉体同士の結合が生じておらず、再度収縮が始まると粉体同士が結合し始めることがわかった。また、さらに1000Kを越えたあたりで収縮が止まり、その後膨張に転じていることから、1073Kの時点では焼結が完了し、緻密化しているもの

Fig.3 Optical micrograph of $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ alloy sintered at (a) 873K, (b) 973K, (c) 1073K.

と考えられる。873K, 973K, 1073Kで焼結した場合の試料の光学顕微鏡写真をFig.3に示す。873Kでは粉末間の結合は見られるものの多くの孔が残っており、緻密化していない。一方、収縮曲線から推察されたとおり、1073Kではほぼ完全な成形体となっていた。なお、アルキメデス法による密度測定の結果、1073Kで焼結した試料は $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ 組成の場合 9.0 g/cm^3 であり、理論密度 9.2 g/cm^3 と比較して98%程度の緻密化を達成した。

加熱による相の変化、および収縮曲線と生成相の関係を調べるため、673Kから1073Kまで、100K毎の各温度でMA粉末の熱処理を行い、各温度での構成相を調べた。熱処理はSPSを利用して行った。すなわち、黒鉛で外径10mm、内径6mm、高さ12mmのカップを作製し、カップ内部にMA粉末を装填し、カップごと内径10mmの黒鉛ダイ内に入れ、黒鉛パンチで挟んで通電し、加熱した。こうすることで粉末に圧力を加えることなく、しかも成形時と同じ条件で熱処理することができた。得られた粉末のX線回折結果をFig.4に示す。MA粉末を673Kまで加熱した場合、依然としてアモルファスに近い構造が維持されていた。しかし、773Kまで加熱すると、 TbFe_2 、 DyFe_2 に相当する回折ピークが現れた。すなわち、アモルファスに近い構造を有していたMA粉末は、673Kから773Kの間で金属間化合物が生成され、結晶化するものと思われる。この結果を収縮曲線に重ね合わせると、収縮が一度停止する773Kまではアモルファスに近い構造が維持され、収縮停止からより高温では金属間化合物相が存在することがわかる。従って、収縮の停止は粉末の急激な構造変化が一因であると考えられる。873Kまで加熱した場合は TbFe_2 、 DyFe_2 のピークがより鋭くなり、結晶粒の粗大化が起こっているものと思われる。さらに、 $\text{Dy}_6\text{Fe}_{23}$ と思われる小さなピークが生じていた。

Fig.4 XRD patterns of $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ powders after heat treatment at (a) 673K, (b) 773K, (c) 873K, (d) 973K, (e) 1073K.

さらに高温で熱処理すると、それぞれのピークが鋭くなり、結晶が粗大になっているものと思われた。

次に、様々な組成でミリングした粉末をSPSによって固化した場合のX線回折結果をFig.5に示す。なおFeの割合(y値)は1.8とした。いずれの組成でもTbFe₂, DyFe₂およびDy₆Fe₂₃のピークが見られた。本実験の範囲内では、(Tb_{0.5}Dy_{0.5})Fe_{1.8}組成の場合にDy₆Fe₂₃のピークが最も小さくなった。磁歪特性はラーベス相であるTbFe₂, DyFe₂によって出現する性質であるから、他の相は存在しないことが望ましい。従って、Dy₆Fe₂₃のピークが最も小さかった(Tb_{0.5}Dy_{0.5})Fe_{1.8}組成の場合に最も磁歪特性が優れている可能性がある。そこで、次にFe組成の影響を調べるためTbとDyの割合をそれぞれ0.5として、Feの割合を2, 1.6と変えて360ks間MAし、SPSに供した。MA粉末のX線回折結果は組成によらずブロードになっており、アモルファスに近い構造であると思われる。SPS後の試料のX線回折結果をFig.6に示す。SPS後の試料をFeの割合が1.8の場合と比較するとDy₆Fe₂₃のピークが大きくなり、磁歪特性が劣勢であることが予想された。以上から、素粉末をMAし、SPSする場合、(Tb_{0.5}Dy_{0.5})Fe_{1.8}組成でミリングし、固化することによって磁歪特性が最適になる可能性が高いことがわかった。

ところで、MAやSPSを用いて試料を作製した場合、酸素や窒素の混入が問題となる場合が少なくない。そこで、本研究においてミリング前、ミリング後、SPS後の試料の各段階で酸素、窒素濃度を測定した。結果をTable 1に示す。酸素濃度、窒素濃度ともに、ミリング後、SPS後と工程が増加するにともなって増加している。これを、手法は異なるが粉末冶金的手法を用いて磁歪材料を作製している従来の研究⁹⁾(酸素濃度: 0.55mass%)と比較すると、酸素濃度は同等かやや低いレベルであった。ミリング時間が長いにも関わらず酸素濃度

Fig.5 XRD patterns of $(\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x})\text{Fe}_{1.8}$ alloy sintered at 1073K. $x =$ (a) 1.0, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7, (e) 0.

が同程度以下であった理由については、ミリング雰囲気がArであったこと、焼結雰囲気が減圧雰囲気、なおかつ、焼結が低温短時間であったことなどがあげられる。なお、酸素、窒素濃度や焼結性に大きな影響があると思われる、粉末の粒径については、従来の研究における長時間のミリング材と比較して同程度であった。以上から、酸素、窒素濃度は本研究の範囲内では磁歪特性に大きな影響はないと思われる。

さらに、SPSを用いて、低温での成形を試みた。ミリングを360ks行った粉末を、超合金製の型を用いて250MPa, 723Kで固化したところ、成形体は緻密化していないものの、ある程度の強度は有していた。さらに、低温で成形できたため、X線回折ピークはMA粉末の段階からあまり変化しておらず、アモルファスに近い構造を維持したまま固化すること

Fig.6 XRD patterns of $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_y$ alloy sintered at 1073K. $y =$ (a) 1.6, (b) 1.8, (c) 2.0.

Table 1 Concentration of oxygen and nitrogen of milled and sintered $(\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7})\text{Fe}_2$ alloy.

Element	Oxygen (mass%)	Nitrogen (mass%)
Fe	0.15	0.0065
Tb	0.30	0.0068
Dy	0.69	0.016
$(\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7})\text{Fe}_2$ (milled after 360ks)	0.46	0.036
$(\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7})\text{Fe}_2$ (sintered at 873K)	0.52	0.050

ができた. Fig.7にMA粉末ならびに低温高压SPS材のX線回折結果を示す. このような手法で, 圧力条件や熱処理等を調整し, 非晶質構造を維持したまま緻密化できれば, より低磁界での磁歪特性に優れたバルク材料を得る可能性がある. 今後は得られた材料の磁歪特性を評価するとともに, このような非平衡相を残した材料の作製, 評価を行っていく予定である.

4 ま と め

大きな磁歪を示すと考えられるTb-Dy-Fe合金をメカニカルアロイング法を利用して作製し, さらに, パルス通電焼結法によって成形した. その結果, 以下のことが明らかとなった.

- (1) $(\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x})\text{Fe}_y$ ($x=0-1.0, y=1.6, 1.8, 2$) 組成でミリングを行うと, 組成によらず, ミリング時間360ksでアモルファスに近い構造となった. ただし, Feの第一ピークは消滅せず, Feの結晶は残存しているものと思われる.
- (2) MA粉末を焼結する場合, 773Kより低い温度ではアモルファスに近い構造が保たれており, 773K以上になると TbFe_2 , DyFe_2 といった金属間化合物相が現れる.
- (3) また, MA粉末を焼結する場合, アモルファスに近い構造から金属間化合物相が現れる遷移状態では焼結体の収縮が一旦停止する.
- (4) 焼結後の試料は TbFe_2 , DyFe_2 , $\text{Dy}_6\text{Fe}_{23}$ といった化合物相からなるが, $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ 組成でミリングした粉末を使用した場合に $\text{Dy}_6\text{Fe}_{23}$ というラーベス相以外の化合物相のX線回折ピークが最も小さくなった. すなわち, $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ 組成の場合に磁歪特性が最も優れている可能性がある.
- (5) ミリング後, 焼結後の試料の酸素や窒素の濃度は, 従来の研究に比較しても十分に低い値であり, 本研究プロセスによる酸素や窒素の混合は問題にならないレベルであると思われる.

文 献

- 1) A.E.Clark and H.S.Belson: "Giant Room-Temperature Magnetostrictions in TbFe_2 and DyFe_2 ", Phys. Rev. B, 5(1972) 3642-3644.
- 2) 脇若弘之, 青木健剛, 坂野一成, 吉川隆, 山田 一: "超磁歪振動子の最大出力限界の考察", 日本応用磁気学会誌, 22 (1998)929-932.
- 3) D.W.Forester, C.Vittoria, J.Schelleng and P.Lubitz: "Magnetostriction of Amorphous $\text{Tb}_x\text{Fe}_{1-x}$ Thin Films", J. Appl. Phys., 49 (1978)1996-1968.

Fig.7 XRD patterns of $(\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7})\text{Fe}_2$ powder and alloy. (a) milling for 360ks. (b) sintered at 723K, 250MPa.

- 4) T.Shima, H.Yokoyama and H.Fujimori: "Magnetostriction and Magnetic Properties of Sm-Fe-B and Tb-Fe-B Thin Films and Multilayers", J. Alloys and Compounds, 258(1997)149-154.
- 5) Y.S.Choi, S.R.Lee, S.H.Han, H.J.Kim and S.H.Lim: "The Magnetic Properties of Tb-Fe-(B) Thin Films Fabricated by RF Magnetron Sputtering", J. Alloys and Compounds, 258(1997) 155-162.
- 6) 本田 崇, 林 嘉隆, 山口正洋, 荒井賢一: "スパッタ法で作製したSm-Fe薄膜の磁歪", 日本応用磁気学会誌, 17(1993) 293-296.
- 7) Y.J.Tang: "Transition-Metal Substitution Effect on Magnetic and Magnetostrictive Properties of TbFe_2 Compounds", J. Magn. Magn. Matter., 167(1997)245-248.
- 8) B.W.Wang, C.H.Wu, Y.C.Chuang, X.M.Jin and J.Y.Li: "Structure and Magnetostriction of $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ alloys ($\text{R}=\text{Dy}_{0.65}\text{Tb}_{0.25}\text{Pr}_{0.1}$)", J. Alloys and Compounds, 237(1996)58-60.
- 9) W.Mei, T.Umeda, S.Zhou and R.Wang: "Preparation and Magnetostriction of Tb-Dy-Fe Sintered Compacts", J. Magn. Magn. Matter., 174(1997)100-108.
- 10) D.G.R.Jones, J.P.Fairclough, J.S.Abell and I.R.Harris: "Powder Metallurgical Processing of $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{2-x}$ ($0 < x < 0.5$) by Hydrogen Decrepitation", J. Appl. Phys., 69(1991)5774-5776.