溶湯急冷非晶質 Fe-Sm 合金の磁性

Magnetic Properties in Rapidly Quenched Fe-Sm Alloys

宮崎照宣・楊 興波・高倉敬一・高橋 実*

東北大学工学部応用物理学科, 仙台市荒巻字青葉 (〒980)

*東北工業大学, 仙台市長町字越路 19 (〒982)

T. Miyazaki, Yang Xingbo, K. Takakura and M. Takahashi*

Dept. of Appl. Phys., Tohoku Univ., Aoba, Aramaki, Sendai, 980.

*Tohoku Inst. of Tech., 19, Koshiji, Nagamachi, Koeji, Sendai, 982.

The structural analysis and investigation of magnetic properties were carried out on rapidly quenched $\text{Fe}_{100-x}\text{Sm}_x$ ($10.5 \leq x \leq 80$) alloys. Amorphous alloys were fabricated in a wide composition range from $x=17$ to 72.5. The composition dependence of Curie temperature and magnetization was found to be similar to that of amorphous Fe-(Nd, Pr) alloys and could be considered to be caused by the change in short-range atomic order with Sm concentration. A maximum coercive force of about 1.1 kOe at 300 K and 12 kOe at 77 K is obtained in $x=40$ alloy. The rapid decrease in coercive force on raising temperature can be explained by the wall pinning model proposed by Gaunt. After heating the amorphous alloys up to 900 K, they transform into metastable Fe_5Sm ($T_c=465$ K) + $\alpha\text{-Fe}$ ($x < 20$), unknown metastable phase ($T_c=555$ K) + $\alpha\text{-Fe}$ ($20 \leq x \leq 33.3$) and Fe_2Sm ($T_c=670$ K) + Sm ($x \geq 40$).

1. 緒 言

希土類-遷多金属合金の磁性は基礎物性ならびに応用の両面から興味がある。特に重希土類とFeまたはCoからなる合金薄膜は磁気記録媒体として有望なことから¹⁾多くの研究が行われてきた。一方、最近では溶湯急冷法により作製した軽希土類-Fe合金がFe-Nd-B永久磁石合金開発の端緒となり、軽希土類と遷多金属とを組み合わせた合金系の磁性に関する研究が行われている²⁾⁻⁸⁾。

Croat^{2),3)}は溶湯急冷法により、非晶質と一部結晶化したFe-(Nd, Pr)合金を作製し、抗磁力が非常に大きくなることを報告している。また非晶質Fe-希土類合金の磁性を理解するためにスベリ磁気構造が提案されている⁹⁾。しかしながら、Fe-軽希土類非晶質合金の磁性に関しては低温での抗磁力の急峻な増大の原因ならびに磁性の組成依存性など不明な点も多く十分に理解されたいえない。

本論文では非晶質合金の磁性について系統的研究が行われていないFe-Sm合金に着目し、溶湯急冷法により、 $\text{Fe}_{100-x}\text{Sm}_x$ ($10.5 \leq x \leq 80$)合金を作製し、非晶質合金の形成範囲ならびに磁性と構造の関係について調べた結果を報告する。

2. 試料の作製ならびに実験方法

$\text{Fe}_{100-x}\text{Sm}_x$ ($10.5 \leq x \leq 80$)合金の作製には純度99.95

wt%の電解鉄および99.9wt%のSmを用いた。これらの素材を所定の組成比になるように秤量した後アーク炉で溶解し、母合金とした。これらの母合金約1gを直径0.3mmのノズル孔のある石英管に入れ、高周波誘導炉で溶解し、5000rpmで回転している直径160mmの銅ロールに溶湯を噴出し急冷した。この場合、溶解急冷は1気圧のAr雰囲気中で行い、噴出圧力を1kg/cm²とした。このようにして作製した試料の形状は厚さ14μm、幅0.5mm、長さ1~5cmのリボン状小片で非常にもろかった。リボンの組成分析はICP法(Inductively Coupled Plasma Emission Spectrophotometer)により行った。この方法による再現性は±2%であった。鉄の分析値は仕込値より平均で2.4%少なかったが、Sm濃度に伴って系統的な変化を示さなかった。そこで以下には仕込値で組成を記述する。構造解析はX線Debye-Scherrer法によりFe-K α 線源を用いて行った。

磁化測定はリボンを長さ約4mmに切ったもの数mgを用いて振動試料型磁力計により行った。磁化の温度変化の測定は 2×10^{-5} Torrの真空中で77~900Kの温度範囲で最大磁界16kOeを印加して行った。そのときの昇降温速度を100K/hとした。

3. 実験結果

3.1 X線構造解析

$x \leq 14$ の試料のX線回折写真はハローと Fe_5Sm に対

Fig. 1 Scattering angle 2θ of amorphous $\text{Fe}_{100-x}\text{Sm}_x$ alloys as a function of Sm content.

Fig. 2 Temperature dependence of the magnetization at 15 kOe for rapidly quenched $\text{Fe}_{100-x}\text{Sm}_x$ alloys.

応する回折リングを示した。また $x=17\sim 72.5$ の試料のそれは非晶質合金特有のハローを示した。Sm 濃度が多い $x=80$ の試料ではハローと Sm に対応した回折線を示した。 $x=17\sim 72.5$ のハローの回折角 2θ を求め組成に

Fig. 3 Dependence of T_x on Sm content for rapidly quenched $\text{Fe}_{100-x}\text{Sm}_x$ alloys. ☆: Curie temperatures of the intermetallic compounds.

対してプロットし Fig. 1 に示した。図に見るように 2θ は x の増加とともに減少し、 $x=40$ で曲がりを見せ、それ以上の組成では一定となる。また $x=40, 50$ の合金の回折写真は二つのハローを示した。

3.2 磁化の温度ならびに組成依存性

$x=10.5\sim 80$ 合金の磁化の温度変化を Fig. 2 に示す。昇温とともに磁化は急峻に減少した後僅かに増加し、再び減少する。この磁化が増加し始める温度を結晶化温度と定義した。また磁化の冷却曲線は $x\leq 33.3$ では二段に、 $x\geq 40$ では一段に変化する。非晶質合金のキュリー温度および結晶化後の種々の相のキュリー温度は σ^2 vs. T プロットにより求めた。

Fig. 3 には結晶化温度 T_x 、各相のキュリー温度 T_c^{am} 、 T_{c1} 、 T_{c2} 、 T_{c3} を Sm 濃度に対して整理した結果を示す。図には比較のため $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ 、 Fe_3Sm 、 Fe_2Sm の T_c も合せて示した。図に見るように非晶質合金の T_c^{am} は Sm 濃度の増加に伴って増加し、 $x\geq 40$ ではほぼ一定となる。この傾向は Fe-Nd^{29} 、 Fe-Pr^{30} 、などのそれと同様である。また結晶化後の σ vs. T 曲線から求めた T_{c3} は Fe_2Sm のキュリー温度に一致するが、 T_{c1} と T_{c2} は安定な化合物のいずれの T_c とも一致しない。X線解析の結果から T_{c1} は準安定な Fe_3Sm のキュリー温度に対応することがわかったが、 T_{c2} に対応する準安定化合物は現在のところ不明である。

Fig. 4 には急冷状態と 900 K まで加熱して結晶化さ

Fig. 4 Magnetization measured at 77 K for $\text{Fe}_{100-x}\text{Sm}_x$ alloys.

Fig. 5 Coercive force measured at 77 K as a function of Sm content for rapidly quenched $\text{Fe}_{100-x}\text{Sm}_x$ alloys. —○— cooled without magnetic field. —●— cooled after application of 16 kOe at room temperature.

せた後の 77 K における 15 kOe での磁化の値を示す。急冷状態での磁化は Sm 濃度の増加に伴って $x=40$ 付近まで急峻に、それ以上ではゆるやかに減少する。一方、結晶化後の磁化は Sm の増加により急冷状態のそれよりも早く減少し、 $x=20$ 付近で磁化のつびが見られ、 $x=40$ 以上では急冷状態のそれとほぼ一致する。

3.3 抗磁力の組成ならびに温度依存性

Fig. 5 には 77 K での H_c 組成依存性を示したが、 $x=40$ 付近の組成では H_c が 10~12 kOe の極大を示す。これらの H_c 値は昇温とともに急峻に減少した。なお室温における H_c の組成依存性もまた $x=40$ で約 1.2 kOe の極大を示した。

4. 考 察

4.1 キュリー温度ならびに磁化の組成依存性

非晶質 $\text{Fe}_{100-x}\text{Sm}_x$ 合金の T_c の組成依存性は $x=40$ 付近で曲がり角を示し、ハロー模様から求めた回折角 2θ の組成依存性とよく対応している。したがって、Fe-Sm 非晶質合金の原子間の相互作用は平均原子間距離の増加に伴って大きくなると考えられる。また Fe-R 合金は Fe_{17}R_2 , Fe_{23}R_6 , Fe_3R , Fe_2R などの金属間化合物をつくるが、これらの化合物の T_c は R 濃度の増加に伴って増加し¹⁰⁾, $10.5 \leq x \leq 33.3$ の非晶質合金の T_c の組成依存性と同様の傾向を示す。このことから、非晶質 Fe-Sm 合金の短範囲秩序は Fe-Nd, Fe-Pr などの他の非晶質合金と同様に、その組成に近い化合物のそれと類似していると考えられる。

非晶質 Fe-Sm 合金の磁化の組成依存性は Fe-Sm 母合金のそれと一致していた。しかもこれらの組成依存性は非晶質 Fe-Nd⁹⁾, Fe-Pr⁹⁾ などのそれと類似し、Sm が Fe を単純希釈した磁化の組成依存性よりもはるかに急峻に減少した。このような磁化の減少は磁気モーメントがスベリ磁気構造をとっているためであり、その磁気モーメント間の角度が組成により変化しているためであると予想される。

4.2 抗磁力の組成ならびに温度依存性

X線回折の結果、 $x=40, 50$ の回折写真は二つのハローパターンを示したことから、これらの組成では非晶質構造が他のそれと比べて異なっている。これが原因で磁壁移動を妨げるポテンシャルバリアが $x=40$ 付近で最大となり、抗磁力が最大を示すと考えられる。

抗磁力の組成依存性と同様にその温度変化も著しい。Groat⁷⁾ は非晶質 $\text{Fe}_{60}\text{Nd}_{40}$ 合金の H_c 温度変化は A, α を定数とし $H_c(T) = Ae^{-\alpha T}$ の関係を満足すると報告している。一方 Buschow⁸⁾ は非晶質 Fe-(Dy, Tb) 合金の H_c は 50 K 以下で指数関数的に、非晶質 Fe-Pr 合金¹¹⁾ のそれは温度の逆数に比例すると報告している。しかしながら本実験結果はこれらのいずれの関係をも満足しない。これらの H_c の温度変化の物理的意味も明確でない。

ところで Gaunt^{12), 13)} は 180° 磁壁がピンニングサイ

Fig. 6 $H_c^{1/2}$ vs. $T^{2/3}$ plots for rapidly quenched $\text{Fe}_{100-x}\text{Sm}_x$ alloys.

トにピン止めされる場合の抗磁力の温度変化の現象論を報告している。彼の結果によると H_c の温度変化は

$$\left(\frac{H_c}{H_{c0}}\right)^{1/2} = 1 - \left(\frac{22.5kT}{E_i}\right)^{2/3} \quad (1)$$

と表せる。ここで H_{c0} は絶対 0 度での抗磁力であり、 E_i は磁壁とピンニングサイトの相互作用エネルギーである。Fig. 6 には種々の $\text{Fe}_{100-x}\text{Sm}_x$ 合金の $H_c^{1/2}$ vs. $T^{2/3}$ 関係を示す。図に見るようにいずれの組成の場合も直線となり、 E_i が 77~300 K の範囲で一定でしかも (1) 式の関係満足していることが分かる。これらの直線の勾

配から E_i を求めたところ E_i は $x=40$ 付近で極大を示した。この結果は H_c の組成依存性の結果と矛盾しない。

最後に試料の分析をしていただいた日立金属磁性材料研究所分析室の皆様に感謝いたします。

文 献

- 1) N. Imamura, Y. Mimura and T. Kobayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 179 (1976).
- 2) J. J. Croat: *J. Magn. Magn. Mat.*, **24**, 125 (1981).
- 3) J. J. Croat: *J. Appl. Phys.*, **52**(3), 2509 (1981).
- 4) V. I. Krylekov, N. A. Manakov, G. I. Rusov and Y. E. Ivanova: *Phys. Met. Metall.*, **50**, 180 (1980).
- 5) J. J. Croat: *J. Appl. Phys.*, **53**(4), 3161 (1982).
- 6) K. H. J. Buschow and A. M. Kraan: *J. Magn. Magn. Mat.*, **22**, 220 (1981).
- 7) J. J. Croat: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-8**, 1442 (1982).
- 8) K. H. Buschow: *J. Less-common Metals*, **25**, 31 (1971).
- 9) J. M. D. Coey: *J. Appl. Phys.*, **49**(3), 1646 (1978).
- 10) Handbook on the physics and chemistry of rare earths, vol. 2, eds. K. A. Gschneider Jr. and L. Eyring (1982) p. 139.
- 11) K. H. J. Buschow and P. G. Van Engn: *J. de Physique*, **41**, C8-650 (1980).
- 12) P. Gaunt and G. J. Roy: *Phil. Mag.*, **34**, 781 (1976).
- 13) P. Gaunt: *Phil. Mag.*, **48**, (1983).

1986 年 1 月 6 日受理, 1986 年 2 月 27 日採録