急冷薄帯 $\text{Tb}(\text{Fe}-\text{M})_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{V}$) の超磁歪特性

Magnetostriction of Rapidly Quenched $\text{Tb}(\text{Fe}-\text{M})_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{V}$) Ribbons

大池太郎・石尾俊二・宮崎照宣

東北大学工学部, 仙台市青葉区荒巻字青葉 (〒980)

T. Ooike, S. Ishio and T. Miyazaki

Faculty of Engng., Tohoku Univ., Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980

The magnetostriction of rapidly quenched $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$ alloys with $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{V}$ was investigated at room temperature. The values of λ_s at low content of x ($x=0.05$ for $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Ni}$, $x=0.1$ for $\text{M}=\text{Cr}$, $x=0.2$ for Co) were $1500\sim 1700\times 10^{-6}$ and did not show an appreciable dependence on M elements. Above $x\geq 0.1$ λ_s values decreases rapidly with an increase in the M content for $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$. The magnetic softness was evaluated from the magnetostriction at remanence (λ_R) and the magnetic softness parameter H'_c . The $\text{Tb}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2$ alloy shows the best magnetostriction property, where the values of λ_s , λ_R and H'_c were 1400×10^{-6} , 620×10^{-6} , 24 kA/m , respectively.

Key words: giant magnetostriction, rapid quenching, $\text{Tb}(\text{Fe}-\text{M})_2$, magnetic softness

1. はじめに

立方晶型ラーベス相を有する RFe_2 (R : 希土類金属) 化合物は一般に大きな磁気異方性, 巨大な磁歪を示す。特に $\text{R}=\text{Tb}, \text{Sm}$ などの化合物においては室温で 10^{-3} 以上の磁歪を示すことが報告されており¹⁾, 物性的にも応用的にも興味深い。近年, 大出力, 大変位のアクチュエータへのこれら超磁歪材料の応用が検討されるに伴い, より大きな飽和磁歪量, 高磁歪率を有する材料が求められるようになった。

このような大きな磁歪は主として R 元素の軌道角運動量に依存すると考えられる。したがって, R 元素を他の希土類元素で置換することにより磁歪を制御することがまず考えられる。実際このような擬二元合金の磁歪はすでに研究され, Clark らによって報告された ($\text{Tb}-\text{Dy}$) Fe_2 ²⁾ は磁歪が 10^{-3} 以上と大きく, しかも磁気異方性が小さいため実用上注目されている。しかし磁気異方性, 磁歪への遷移金属元素置換効果はあまり報告されておらず, まだ不明な点が多い。また超磁歪材料へ軟磁気特性を付与するための手法として結晶粒径を微細化し, 巨視的な磁気異方性を低減することが考えられ, その一つの

手法として液体急冷法を用いることが有用である。本研究では代表的な超磁歪材料である TbFe_2 に種々の遷移金属を置換した $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{V}$) の急冷薄帯を急冷速度を変えて作製し, 磁歪特性および他の磁気特性について調べた結果を報告する。

2. 実験方法

純度 99.9% 以上の原材料を所定の組成に秤量した後, アーク溶解して作製したボタン状の $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$ ($\text{M}=\text{Co}: x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ $\text{M}=\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{V}: x=0.05, 0.1, 0.2$) 母材を用いて液体急冷単ロール法により試料を作製した。なお, そのときの作製条件は, Cu 製急冷ロール径: $\phi 155\text{ mm}$, 雰囲気: Ar 大気圧下, 急冷速度 V_{roll} : $8\sim 32\text{ m/s}$, ノズル径: 0.5 mm , 噴出圧: 59 kPa であった。作製した試料は幅 $1\sim 2\text{ mm}$, 長さ $0.5\sim 5\text{ cm}$, 厚さ $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ のリボン状のものであった。試料の構造解析は, X 線ディフラクトメータ (線源 $\text{Cu}-K_\alpha$) によって行った。

磁歪は長さ 7 mm 程度に切り出した試料を用いて最大印加磁場 1.6 MA/m のもとで三端子容量法により測定した。多結晶試料において磁歪 λ は印加磁場に平行な方向の伸び $\lambda_{\parallel}$ と直角な方向のそれ $\lambda_{\perp}$ を用いて $\lambda=2/3(\lambda_{\parallel}-\lambda_{\perp})$ で表される。 $\text{Tb}(\text{Fe}-\text{M})_2$ 試料は一般に磁気異方性が大きいので磁歪は飽和しにくい。このため磁場 1.6 MA/m での磁歪を便宜上飽和磁歪 λ_s とした。

磁化測定には長さ $3\sim 4\text{ mm}$ に切り出した薄帯を, 磁場 1.3 MA/m , 温度範囲 $77\sim 873\text{ K}$ のもとで振動試料型磁力計で測定した。

3. 実験結果

3.1 構造解析

ロールの周速度 V_{roll} を 16 m/s で試料を作製した場合, $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni}$ は今回測定した $x\leq 0.2$ の範囲で, また Co については $0\leq x\leq 0.8$ の範囲で MgCu_2 型構造の, 単相であった。なお, 結晶配向性は認められなかった。

M=Ti, V については $x=0.05$ の組成までは単相であったが $x=0.1, 0.2$ の試料では主に 2-17 相との混相となった。Fig. 1 に、M=Ti, V, Mn, Co について $V_{\text{roll}}=16$ m/s で作製した試料について (311) 面の回折ピークから求めた格子定数の組成依存性を示した。格子定数は Mn, V については増加しており、Co, Ti については減少している。また Cr, Ni については各々 Mn, Co と同じ傾向を示した。 $V_{\text{roll}}=32$ m/s の場合は Ni と Cr の $X=0.1, 0.2$ の試料についてアモルファス、もしくはこれに近いブロードな回折パターンを示し、他は $V_{\text{roll}}=16$ m/s の場合とほぼ同様であった。

Fig. 1 Lattice constant for $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$ alloys (M=Ti, V, Mn, Co) as a function of x .

3.2 磁歪

TbFe_2 と添加元素が V, Mn の場合について磁歪曲線の測定例を Fig. 2 に示す。磁歪材料の実用性の検討に際しては、伸び λ の磁場に対する勾配 $d\lambda/dH$ が用いられる。しかし、図のように今回測定した試料では、弱磁場で履歴がみられ $d\lambda/dH$ を求めることができない。そこで、ここでは磁歪の軟磁気特性を示すパラメータとして磁歪曲線が交わる場所の磁場を H_c' 、磁場を減少したときに $H=0$ の状態で残留する磁歪を λ_R と定義した (Fig. 2(a))。 H_c' はヒステリシスカーブにおける保磁力と対比され、小さいほど軟磁気特性が優れていることを示す。残留磁歪量 λ_R は応用上小さいことが望ましい。一般に液体急冷法で作製した超磁歪材料の試料は Fig. 2 で見られるように λ_R がバルクの値よりも大きくなる³⁾。

Figs. 3, 4, 5 にそれぞれ M=V, Ti, Mn を例にとって $V_{\text{roll}}=16, 32, 32$ m/s の各々の場合の飽和磁歪量 λ_s と H_c', λ_R の組成依存性を示す。M=V ($V_{\text{roll}}=16$ m/s) の場合の単相領域で x が 0 から 0.05 に増加するのに伴って λ_s が 1640×10^{-6} から 1750×10^{-6} へとわずかに大きく、 H_c' は小さく、また λ_R は大きくなっている。M=Ti ($V_{\text{roll}}=32$ m/s) の場合も単相領域で x が 0 から 0.05 に増加するのに伴って H_c', λ_R ともに小さくなっている。V, Ti を添加した場合ラース相単相領域においては λ_s はほとんど変化せず、 H_c', λ_R のみが変化しているのに対し、混相領域に入ると λ_s が急激に小さくなる。

これに対し Mn を置換した場合には x が 0 から 0.1 に変化する際の λ_s の変化は 1640×10^{-6} から 1400×10^{-6} と小さいにもかかわらず、 H_c', λ_R は各々 24 kA/m, 620×10^{-6} と非常に小さくなっており、比較的良好な軟磁気特性を示している。

Fig. 6 に飽和磁歪量 λ_s と H_c', λ_R の添加元素依存性を

Fig. 2 λ - H curves of (a) TbFe_2 , (b) $\text{Tb}(\text{Fe}-\text{V})_2$, (c) $\text{Tb}(\text{Fe}-\text{Mn})_2$ alloys.

示した。 λ_s は各添加元素に対して最大となる組成 (Cr, Co: それぞれ $x=0.1, 0.2$, その他: $x=0.05$), 急冷速度 (Mn, Co: $V_{\text{roll}}=32$ m/s, その他: $V_{\text{roll}}=16$ m/s) を選びプロットした。飽和磁歪量は低濃度の置換においてCrを除き $1500 \sim 1700 \times 10^{-6}$ であり, 添加元素にほとんど依存しない。

H'_c , λ_R の添加元素依存性については各添加元素に対して最も良好な軟磁気特性を示した試料を比較した。そのために飽和磁歪量が 1000×10^{-6} を超えている試料のうち, H'_c , λ_R が共に最も小さくなる組成 (Cr, Mn: $x=0.1$, Co: $x=0.8$, その他: $x=0.05$), および急冷速度 (Cr, Co:

Fig. 3 λ_s , H'_c , and λ_R for $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_2$ as functions of x . Roll velocity $V_{\text{roll}}=16$ m/s.

Fig. 4 λ_s , H'_c , and λ_R for $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)_2$ as functions of x . $V_{\text{roll}}=32$ m/s.

Fig. 5 λ_s , H'_c , and λ_R for $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ as functions of x . $V_{\text{roll}}=32$ m/s.

Fig. 6 Best values of λ_s (a), H'_c , and λ_R (b) for $\text{Tb}(\text{Fe}-\text{M})_2$ alloys. See the text for the composition x and V_{roll} .

Table 1 Summary of the properties of magnetostriction for $\text{Tb}(\text{Fe}-\text{M})_2$ alloys

sample	V_{roll} (m/s)	λ_s (10^{-6})	H'_c	λ_R (10^{-6})
$\text{Tb}(\text{Fe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_2$	32	1110	56 kA/m (0.7 kOe)	380
$\text{Tb}(\text{Fe}_{0.95}\text{V}_{0.05})_2$	32	1570	80 kA/m (1 kOe)	1120
$\text{Tb}(\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2$	16	1330	100 kA/m (1.3 kOe)	690
$\text{Tb}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2$	32	1400	24 kA/m (0.3 kOe)	620
TbFe_2	32	1640	72 kA/m (0.9 kOe)	1110
$\text{Tb}(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8})_2$	16	980	32 kA/m (0.4 kOe)	200
$\text{Tb}(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_2$	32	1440	40 kA/m (0.5 kOe)	860

$V_{\text{roll}}=16$ m/s, その他: $V_{\text{roll}}=32$ m/s) のものをプロットした. Ti, Mn, Co, Ni で H'_c , λ_R が共に TbFe₂ よりも小さくなっているが, Ti ($X=0.05$, $V_{\text{roll}}=32$ m/s) については H'_c が 56 kA/m と大きくまた λ_s も 1100×10^{-6} と小さい. Co ($x=0.8$, $V_{\text{roll}}=32$ m/s) については λ_s が 980×10^{-6} と非常に小さい. Ni ($x=0.05$, $V_{\text{roll}}=32$ m/s) の λ_s は 1440×10^{-6} と大きい λ_R が大きく良好な特性とはいえない. Mn ($x=0.1$, $V_{\text{roll}}=32$ m/s) は前述のように λ_s が 1400×10^{-6} と大きい H'_c , λ_R が共に小さく各添加元素中最も優れた軟磁気特性を示している.

超磁歪材料に実用上重要な軟磁気特性を付与するためには結晶磁気異方性を低減する必要がある. その手法としては, 1) 添加元素による結晶磁気異方性の低下, 2) 微細結晶粒による巨視的磁気異方性の低減が考えられる. 1) の観点からみると, 今回の実験のうち Mn, Co が比較的良好な結果を得た. しかし Co 添加により軟磁気特性を示す組成は $x=0.8$ 付近となり, その組成では T_c の低下が著しく実用には適さない. これに対し, Mn 添加の場合には $x=0.1$ の組成で H'_c , λ_R は各々 24 kA/m, 620×10^{-6} となり, 同組成での T_c は 350°C と高い. これらの磁気特性の向上は佐橋ら⁴⁾の報告と定性的に一致しているが, 一方で Clark ら⁵⁾は (Tb-Dy)Fe へ Mn を置換しても軟磁気特性が改善されないことを報告している. Mn 添加が磁歪に及ぼす影響はまだ不明な点が多く, 単結晶を用いた詳細な温度変化の実験が必要である.

2) の観点から, 今回の実験では各組成の試料について V_{roll} を 8 m/s ~ 32 m/s と変えて作製した. 例えば TbFe₂ では, X 線回折の結果 (311) 面のピークから求めた半値幅は $V_{\text{roll}}=8$ m/s と $V_{\text{roll}}=32$ m/s の試料で各々

0.25°, 0.35° となり, 同時に H'_c は 160 kA/m から 70 kA/m へと変化し, 粒径減少の効果がみられた. 同様な傾向は Ti ($X=0.05$), Ni ($X=0.05$) を添加した試料にみられた. しかしながら他の添加元素, 組成では急冷速度と軟磁気特性の関係は明瞭ではない. 今後微細結晶組織と磁歪の関係について詳しく調べる必要がある.

4. ま と め

Tb(Fe-M)₂ (M=Co, Ni, Mn, Cr, Ti, V) の急冷薄帯合金を作製しその磁歪を測定した. 各添加元素に対して最も優れた軟磁気特性を示した試料の作製条件と λ_s , H'_c , λ_s は Table 1 のとおりであった. 総合的に判断すると作製した合金のうち Tb(Fe_{0.9}Mn_{0.1})₂ ($V_{\text{roll}}=32$ m/s) が最も優れた超磁歪材料である.

謝 辞 本研究は文部省科学研究補助金一般研究 C (課題番号: 03650523), および泉科学技術振興財団の援助を受けて行われた.

文 献

- 1) A. E. Clark: Ferromagnetic Materials, p. 531, ed. by E. P. Wohlfarth North-Holland, Amsterdam (1980).
- 2) A. E. Clark, J. P. Teter and M. Wun-Fogle: *J. Appl. Phys.*, **53**, 2664 (1982).
- 3) 石尾俊二, 佐藤健治, 宮崎照宣: 日本応用磁気学会誌, **15**, 289 (1991).
- 4) M. Sahashi: 超磁歪材料とその応用, p. 93, 未踏科学技術協会 (1988).
- 5) A. E. Clark, J. P. Teter and M. Wun-Fogle: *J. Appl. Phys.*, **69**, 5771 (1991).

1992 年 11 月 18 日受理, 1993 年 2 月 2 日採録