希土類元素置換された Tb-Dy-RE-Fe 系ラーベス相化合物の構造と磁歪特性

Structures and Magnetostriction of Tb-Dy-RE-Fe Laves Phase Compounds with Substituted Rare Earth Elements

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)品質保証部, 神戸市東灘区深江北町 4-14-34 (☎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

*Quality Assurance Dept., Santoku Metal Industry Co., Ltd., 4-14-34 Fukaekita-cho, Higashinada-ku, Kobe 658-0013

The structures and magnetostrictive properties of $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_2$ compounds ($x=0-0.05$, RE=Y, Ce, Sm, Gd, Ho, Yb) were investigated. Each rare earth element was present as a solid solution in Laves phase and caused changes in the lattice spacing. In the cases of Y, Sm, and Gd substitution, which resulted in a wider lattice spacing than that of $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_2$ compounds, the prestress dependence and maximum magnetostriction decreased. On the other hand, in the cases of Ho and Yb substitution, which decreased the lattice spacing, a conspicuous prestress dependence existed in the same way as for $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_2$ compounds, and the maximum magnetostriction was greater than for those compounds.

Key words: magnetostriction, $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_2$ compounds ($x=0-0.05$, RE=Y, Ce, Sm, Gd, Ho, Yb), Laves phase, prestress dependence, solid solution of rare earth element, lattice spacing

1. はじめに

1973 年, Clark は巨大な結晶磁気異方性を有する TbFe_2 および DyFe_2 のラーベス相化合物に対して, $(\text{Tb-Dy})\text{Fe}_2$ 系化合物を得ることにより結晶磁気異方性が低減し, これらの磁歪量が低磁界で容易に飽和することを報告した¹⁾. これは希土類-鉄系ラーベス相化合物が 1,000~1,500 ppm 程度を示す実用的な磁歪材料となる可能性を示したものであり, 以後, Mn 置換^{2), 3)} または Al 置換⁴⁾ による軟磁気特性の改善, Co 置換⁵⁾ による低温での温度特性改善 (スピン再配列温度の低下) などの検討が加えられている. また, 各種の希土類元素の適用に関しては, それぞれの RE-Fe₂ ラーベス相化合物の異なった結晶磁気異方性を利用し, これらの組合せによる結晶磁気異方性の低減を目的として Tb-Dy-Fe 系よりもさらに軟磁気特性に優れた Ho, Pr 置換組成化合物が⁶⁾, 加えて Gd, Nd を用いた温度特性の改善⁷⁾ などが報告されている.

これらの磁歪材料は一般的に圧縮プリストレス応力下で使用されるが, アクチュエータなどへの応用においてはプリストレス条件が動作状態のすべてにおいて一定でないことが予想され, そのため磁歪量のプリストレス依存性が少なく, かつ磁歪量を確保する必要が生じる. また, 応用製品の小型化要求を満足させるため, 磁歪材料に印加する磁界を発生させるためのコイルサイズに関しても小型化の要求が強く, 実用的な印加磁界

としては 80 kA/m 程度が目安となる. したがって, 磁歪材料への要求性能としては, 20~40 MPa のプリストレス下において, 印加磁界 80 kA/m で 1,000 ppm 程度の磁歪量を確保する必要がある. しかしながら Tb-Dy-Fe 系ラーベス相化合物は, 30 MPa 以上のプリストレスの増大に伴い 80 kA/m 程度の低磁界印加においては磁歪量の顕著な減少傾向を示している⁸⁾.

筆者らは, 一般的な鑄造法によって得られる多結晶合金においても Tb/Dy 比に基づく結晶磁気異方性ならびに飽和磁歪定数を反映した磁歪特性が得られ, 加えて低磁界において顕著なプリストレス依存性を示すことを報告した⁹⁾. その中で, 磁歪量のプリストレス依存性とラーベス相面間隔の関係に着目し, ラーベス相面間隔の制御によりプリストレス依存性を制御できる可能性を示唆する結果を得た. そこで本研究では, ラーベス相に固溶して面間隔を変化させた化合物に着目して, Tb または Dy 元素の一部を各種の希土類元素で置換した Tb-Dy-RE-Fe 合金を作製し, 各種の希土類置換元素が及ぼす低磁界印加時のプリストレス依存性ならびに磁歪量を評価し, 応用上で適用可能な元素を探索した.

2. 実験方法

試料は一般的な鑄造法を用いて作製した⁹⁾. 検討に用いた組成は, 配合組成で $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_{1.9}$ に従い, 置換した希土類元素を RE=Y, Ce, Sm, Gd, Ho, Yb とし, 置換量を $x=0\sim 0.05$ まで変化させた. インゴットは真空中 (10^0 Pa) 誘導溶解法により作製し, その後, $950^\circ\text{C} \times 5$ h の真空中熱処理 ($10^{-4}\sim 10^{-2}$ Pa) を行った. これらのインゴットでは希土類元素が作製中に減少することが予想され, 以後の組成を $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_2$, $x=0\sim 0.05$ と表現する. 得られたインゴットから $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ のサイズに試料を切出し, 磁歪測定試料とした.

磁歪特性は, 6~40 MPa の圧縮プリストレスを試料に付与した状態で, 外部磁界を最大 400 kA/m まで印加した際の試料の伸びをフォトプローブで検出した. 試料の結晶構造ならびに配向性は X 線回折法 (Cu-K α), 組織および元素分布は SEM/EPMA により評価した.

3. 結果ならびに考察

作製した試料はすでに報告したように凝固時の熱流方向に成長する柱状構造を有している. Fig. 1 は代表的な as-cast 状態

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of as-cast $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_2$ compounds at $x = 0.05$. A: perpendicular to the columnar structure, B: parallel to the columnar structure.

Fig. 2 Back-scattered electron image and element mapping images of as-cast $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_2$ compounds at $x = 0.01$ with cross-section parallel to the columnar structure.

での Sm 置換試料の X 線回折パターンであり、柱状組織に垂直面および平行面からの回折パターンを示している。▼はラーベス相に対応する回折ピークを示しており合金はほぼラーベス相単相であるが、加えて▽で示す希土類化合物、または希土類-鉄化合物と考えられるピークがわずかに認められる。また、柱状組織に垂直面からの回折パターンは (220) 面および (440) 面からの回折強度が強く、ラーベス相は柱状組織の成長方向に

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_2$ compounds with cross-sections perpendicular to the columnar structure after annealing at 950°C for 5 h. RE = Y, Ce, Sm, Gd, Ho, Yb. $x = 0.05$.

沿って $\langle 110 \rangle$ 配向する傾向にあることが確認できる。

Fig. 2 は as-cast 状態での Ho 置換試料の組織を観察したものである。これらは柱状組織に対して平行断面を観察している。組成像から、主相のほかに 2 種類の相が存在していた様子が観察できる。これらは柱状組織の結晶粒界に存在する高 Tb 濃度相と、結晶内部に存在する高 Fe 濃度相であり X 線回折では検出できない相の存在が確認できる。この図は as-cast 状態の試料を示しているが、熱処理によって試料は均質化され、結晶粒内部の高 Fe 濃度部は消失し、主相と粒界部に残存する高 Tb 濃度相の二相へと変化する様子が観察されている。Fig. 3 は熱処理後の各試料の X 線回折パターンを示しているが、すべての組成において $\langle 110 \rangle$ 配向を維持し、ほぼラーベス相単相を示していることがわかる。このように各種の希土類元素置換による生成相および配向性の大きな変化は認められない。

Fig. 4 は、各種化合物の組織形態を示すために Tb 元素の EPMA マッピング図を示したものである。Tb は粒界付近に高濃度の分布を示すため、黒い高濃度部分が結晶粒界を示している。希土類置換されていない試料に比べて Y, Sm を置換した試料では、結晶粒径の減少が認められる。一方、Ho, Yb 置換では無置換時と同程度の粒径を維持している。

また、置換された希土類元素の分布状態にも違いが認められ

Fig. 4 EPMA mapping images of Tb element in $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_2$ compounds with cross-sections parallel to the columnar structure after annealing at 950°C for 5 h. RE=Y, Sm, Ho, Yb. $x=0.05$. Dark areas indicate Tb-rich parts and light areas indicate Tb-poor parts.

Fig. 5 EPMA mapping images of RE elements in $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_2$ compounds with cross-sections parallel to the columnar structure after annealing at 950°C for 5 h. RE=Y, Sm, Ho, Yb. $x=0.05$.

る。Fig. 5 は置換元素の濃度分布を示した EPMA マッピング図である。結晶粒径が小さい Y, Sm 置換では置換元素が粒界部に凝集する傾向にあり、一方、Ho, Yb 置換では、置換元素は結晶粒内に存在し、無置換化合物と同程度の粒径を示している。このように結晶粒内に固溶しにくく、粒界に多く存在する Y, Sm 置換の場合には、結晶粒成長を抑制するため粒径は減少すると考えられる。

Fig. 6 は、これらの各種希土類置換化合物の磁歪量を圧縮プリストレスの変化とともに示したものである。印加磁界は実用的な 80 kA/m であり、各図における太線は無置換化合物の特性を示している。なお、磁歪量の測定誤差はおよそ 3% (50 ppm) 以下である。Y, Sm 置換では 10~20 MPa 時の最大磁歪量は低下し、プリストレス依存性も低下する傾向が認められる。一方、Ce, Ho 置換では最大磁歪量が増加し、プリストレス依存性は引き続き顕著であることがわかる。また、Gd, Yb 置換

Fig. 6 Effects of compressive prestress on the magnetostriction of $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_2$ compounds after annealing at 950°C for 5 h. RE=Y, Ce, Sm, Gd, Ho, Yb. The applied magnetic field is 80 kA/m.

Fig. 7 Lattice spacing of Laves phase in RE-Fe₂ and $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_2$ compounds. The values of RE-Fe₂ compounds are from JCPDS-ICDD. $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_2$ compounds are from the samples after annealing at 950°C for 5 h. RE=Y, Ce, Sm, Gd, Ho, Yb. $x=0.05$.

ではそれぞれの中間的な傾向を示している。

Fig. 7 は各種化合物の主相であるラーベス相 (440) 面の面間隔を示したものである。面間隔は測定精度向上のために、粉末化した試料に対して $2\theta=0.005^\circ$ ごとに測定した X 線回折パターンから評価した。無置換化合物に比べて、磁歪量のプリストレス依存性が低下する Y, Sm, Gd 置換では面間隔が増加し、顕著な依存性を維持する Ho, Yb 置換では面間隔が減少する傾向が認められるが、Ce 置換化合物においては面間隔の変化は顕著ではない。これらの面間隔の変化傾向は、Ce 置換化合物を除いて各種の単一希土類元素が構成する RE-Fe₂ ラーベス相の面間隔変化にほぼ対応している。Fig. 5 に見られたように、置換された各種希土類元素が程度の差はあるが Tb-Dy-Fe 系

Fig. 8 Effects of applied field on the magnetostriction of $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_2$, $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{Fe}_2$, and $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{Fe}_2$ compounds after annealing at 950°C for 5 h.

ラーベス相に固溶して Tb および Dy とともに主相を構成し、面間隔の変化をもたらすと考えられる。

Fig. 8 は磁歪量のプリストレス依存性とラーベス相面間隔に変化が見られた代表的な化合物の磁歪量の印加磁場依存性を示したものである。これらのラーベス相化合物は、プリストレスの増加に伴い磁歪量の印加磁界に対する立上りが鈍くなる傾向を示している。各化合物はいずれも印加磁界が 400 kA/m に至っては、特定のプリストレス下において磁歪量は飽和に近い値を示しており、またプリストレスが最大の 40 MPa において最大の磁歪量を示すことがわかる。ラーベス相面間隔の変化とこの最大磁歪量に着目すると、面間隔が増加した Sm 置換化合物では最大磁歪量が $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_2$ 化合物に対して減少し、反対に面間隔が減少する Ho 置換化合物では増加する傾向を示している。このようにラーベス相面間隔の増加傾向を示した Y, Sm, Gd 置換では最大磁歪量は $70\sim 150\text{ ppm}$ 程度減少し、格子間隔の減少傾向を示した Ho, Yb 置換では最大磁歪量は $50\sim 120\text{ ppm}$ 程度の増加を示した。

個々の希土類元素が構成する RE- Fe_2 ラーベス相化合物は、それぞれの多結晶状態における飽和磁歪定数 λ_s が報告されている¹⁰⁾。これによれば $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_2$ では 1.093 ppm (ただし、 TbFe_2 と DyFe_2 からの内挿値)、 YFe_2 では 1.7 ppm , SmFe_2

では $-1,560\text{ ppm}$, GdFe_2 では 39 ppm , HoFe_2 では 80 ppm である。これらの固有の飽和磁歪定数から磁歪最大変化を予想すると、 $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_{1.9}$ 化合物の結晶配向性は Fig. 3 に見られるようにほぼ同様の $\langle 110 \rangle$ 配向を示しているの、 40 MPa , 400 kA/m 下での最大磁歪量が化合物の飽和磁歪量を反映すると仮定した場合、その変化は $x=0.05$ において、 150 ppm 以下程度の減少傾向を示すと予想される。しかしながら Fig. 8 に示すように、最大の磁歪量は置換される希土類元素の違いによって増減を示しており、置換された元素が構成するラーベス相の磁歪量が $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_2$ 化合物の磁歪量に影響を与える可能性は小さい。一方、Fig. 7 からラーベス相面間隔はおおよそ $80\sim 690\text{ ppm}$ 程度の増減に対応した変化を示している。ここで測定された磁歪量は特定の応力下におけるものであり、磁化過程、磁歪の磁場依存性などの定量的評価に至っていないが、ラーベス相面間隔増加(減少)は磁歪量の減少(増加)をもたらすように見受けられる。

以上のように各種の希土類置換化合物の磁歪特性評価によって、Ce, Ho, Yb 置換では 30 MPa 以上のプリストレス条件下においても 80 kA/m の低磁界印加で磁歪量の増加が認められた。一方、Y, Sm, Gd 置換では $20\sim 40\text{ MPa}$ 下での磁歪量のプリストレス依存性は低減できたがその際の磁歪量はわずかに減少する結果となった。アクチュエータへの応用に際しては、これらの特性を把握した組成選択が重要となると考えられる。

5. 結 言

$(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_2$ ラーベス相化合物において、各種の希土類元素置換が及ぼす磁歪特性と結晶構造への影響について検討した結果を以下にまとめる。

- 1) 個々の希土類元素は面間隔の異なる RE- Fe_2 ラーベス相を形成するが、この面間隔の変化にほぼ対応して、希土類置換された $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_2$ 化合物のラーベス相の面間隔は増減を示した。
- 2) これらの変化は置換された希土類元素のラーベス相への固溶によるものであり、また、希土類置換された化合物の結晶粒径は Y, Sm 置換によって減少し、Ho, Yb 置換では無置換時と同程度を示した。
- 3) ラーベス相面間隔が無置換時に比べて増大する Y, Sm, Gd 置換ではプリストレス増加に伴う磁歪量の依存性は低下し、最大磁歪量も減少する傾向を示した。反対に面間隔が減少傾向する Ho, Yb 置換では顕著なプリストレス依存性を維持し、最大の磁歪量は無置換時のそれを上回った。

文 献

- 1) A. E. Clark, H. S. Beison, and N. Tamagawa: *AIP Conf. Proc.*, No. 10, 749 (1973).
- 2) M. Sahashi, T. Kobayashi, and T. Funayama: *Proc. 10th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications*, p. 347 (1989).
- 3) J. P. Teter, A. E. Clark, M. Wun-Fogle, and O. D. McMasters: *IEEE Trans. Magn.*, **26**, 1748 (1990).
- 4) K. Prajapati, A. G. Jenner, and R. D. Greenough: *IEEE Trans. Magn.*, **29**, 3514 (1993).
- 5) A. E. Clark, J. P. Teter, and M. Wun-Fogle: *J. Appl. Phys.*, **69**,

- 5771 (1991).
- 6) C. Williams and N. Koon: *Physica*, **86-88B**, 14 (1977).
- 7) 森 輝男: 第6回電磁力関連のダイナミックスシンポジウム, p. 527 (1994).
- 8) A. E. クラーク, 江田 弘: 超磁歪材料, p. 220 (日刊工業新聞社, 東京, 1995).
- 9) 小野秀昭, 島田宗勝, 東馬秀夫: 日本応用磁気学会誌, **23**, 1137 (1999).
- 10) A. E. Clark: *AIP Conf. Proc.*, No. 18, 1015 (1974).
- 11) J. R. Cullen and A. E. Clark: *Phys. Rev. B*, **15**, 4510 (1977).

2000年3月22日受理, 2000年5月16日採録