

微小重力下の一方向凝固による結晶・構造制御SmFe₂超磁歪材の合成

産業技術総合研究所 奥谷 猛、永井秀明、間宮幹人

Synthesis of magnetostrictive SmFe₂ with structural and crystalline alignment by unidirectional solidification in microgravity

Takeshi Okutani, Hideaki Nagai and Mikito Mamiya

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba Central 5, Tsukuba 305-8565

E-mail: okutani-takeshi@aist.go.jp

Abstract: Laves-phase rare-earth-iron intermetallic compounds such as SmFe₂ are giant magnetostrictive materials with a deformation more than 1000 ppm which are used as element of linear actuator, magnetic sensor and so on. High performance SmFe₂ should be single crystal or have [111] crystal plane alignment as the same direction of the deformation and easy magnetization. However, these single crystals are very difficult to grow due to double peritectic structure formation during solidification. SmFe₂ with [111] crystal plane alignment are also difficult to synthesize by solidification from the melts due to convection. In microgravity, convection in melt is suppressed, and weak magnetic flux and temperature gradient show remarkable effect. We were successful in controlling the planar structure with <111> alignment of SmFe₂ by unidirectional solidification in microgravity. SmFe₂ synthesized in microgravity had larger magnetostriction and more sensitive response against loaded magnetic field than that synthesized in normal gravity.

1. 緒言 SmFe₂は外部磁場の印加によりその寸法が縮む負の磁歪材である。高性能SmFe₂は単結晶又は収縮方向と易磁化軸と同じ方向である[111]面に配向したSmFe₂であることが必要である。しかし、SmFe₂単結晶を育成することはSmFe₂が包晶であるために難しく、結晶面を制御することも不可能であった。SmFe₂は飽和磁化が300Kで400emu/cm³の強磁性体であり、キュリー温度(676K)以上では常磁性体になる。常磁性体は一般に10⁻³~10⁻⁶の小さい磁化率を持っている。微小な力は微小重力下では大きな効果を示す。480mの落下施設で得られる10⁻⁴g10秒の微小重力環境下での一方向凝固を磁場中で行うことにより、<111>面に結晶が配向した薄片が並んだ構造のTbFe₂、Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.9}を作製することに成功した^{1),2)}。最近、10m落下塔で得られる10⁻³g1.43秒の微小重力環境下での磁場中一方向凝固で<111>配向した薄片構造のTbFe₂得ることに成功した³⁾。SmFe₂を微小重力下で一方向凝固する場合の磁場の影響がSmFe₂の組織、結晶構造に影響を与えられとされる。本報告では微小重力下、磁場中でのSmFe₂融液の一方向凝固が凝固物の組織、結晶構造に与える影響について報告する。

組織はデンドライトとマトリックス中に小孔が分布しており、デンドライト構造はFe、マトリックス部はSm₂Fe₁₇、小孔の周辺にはSmが存在していた。凝固試料は5x5x5mmの大きさに切り出し、表面の酸化物

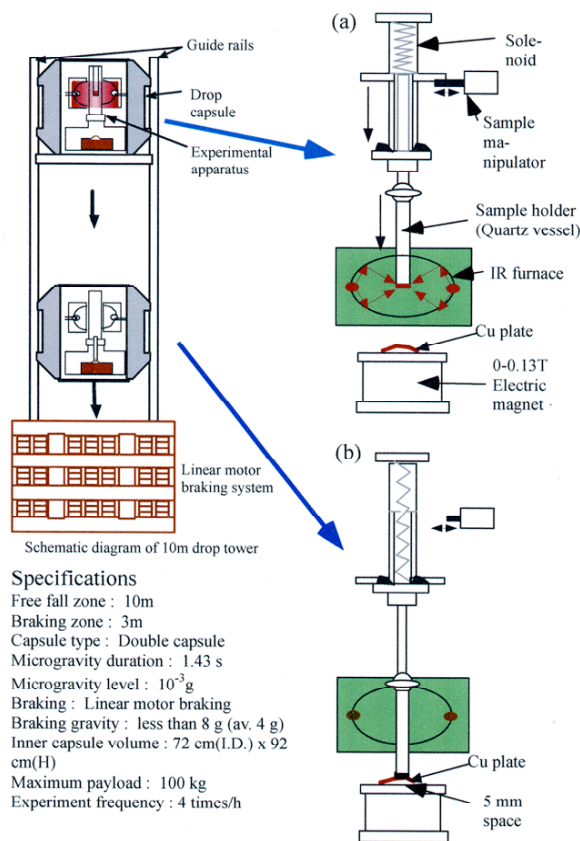


Fig. 1. 10 m drop tower (left) and solidification apparatus used in this study.

2. 実験方法

微小重力実験はFig.1に示した10⁻³g1.43秒の微小重力環境が得られる10m落下塔を用いた。凝固の出発試料として用いたSm-2Fe合金はSmとFeの粒をSm:Feのモル比1:2で混合し、0.1MPaのアルゴンガス雰囲気下、高周波炉により1400℃で加熱融解して作製した。作製されたSm-2Fe合金のXRDとXMA分析の結果から、

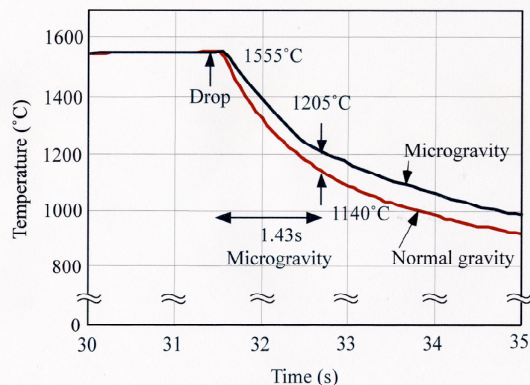


Fig. 2. Cooling profile of Sm-2Fe melt in microgravity and normal gravity.

除去のためNital溶液(5vol% HNO_3 + 95vol% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)で洗浄した。試料は径1cm長さ20cmの石英反応管に設置し、赤外線炉で室温から $1555 \pm 10^\circ\text{C}$ に30秒で加熱した。1555°Cで試料は完全に熔融し、凝固装置を落下させた。落下後0.2秒で、加熱を停止し、反応管を炉中心から炉外に移動させ、電磁石の上に設置した50x50x0.5mmの銅板に反応管底部を接触させた。Fig.1-(b)に示したように融液は電磁石上の銅板と接触し、磁場中一方向凝固した。電磁石の磁束密度は0~0.12Tで試料底面に直交するように設置した。

3. 結果と考察

Fig.2に微小重力下と常重力下での試料の冷却曲線を示した。微小重力下では試料は1555°Cから1205°C

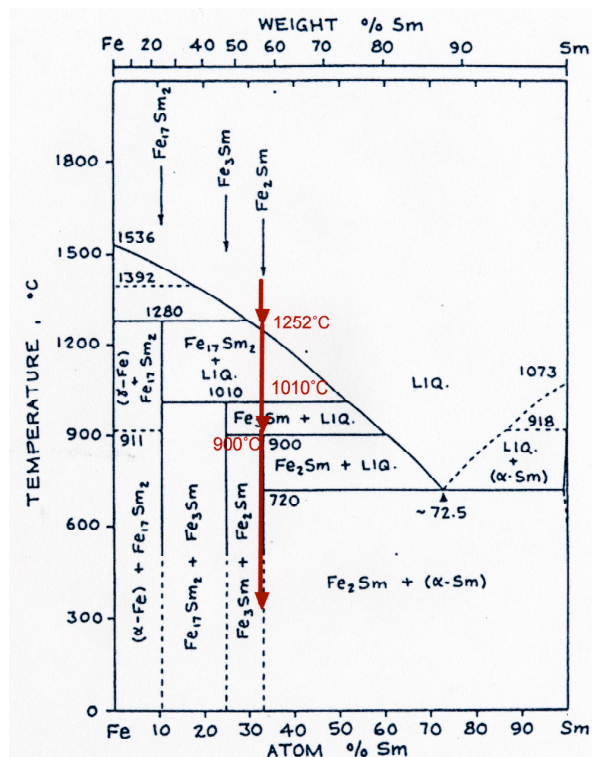


Fig. 3. Phase diagram of the Sm-Fe system.

まで冷却されたが、常重力下では1.43秒間に1555°Cから1140°Cまで冷却した。常重力下では融液内の対流のために冷却が微小重力下よりも促進された。Fig.3のSm-Fe系の相図によれば、1252°Cから1010°Cの間ではSm-2Fe合金融液からは $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ が凝固相として析出することから、本研究で用いた1.43秒の微小重力環境では $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の析出段階だけ起きていることになる。

Figs.4と5に0及び0.08Tの磁場中で微小重力下と常重力下で凝固したSm-2Fe合金の組織を示した。微小重力下で一方向凝固により得られた生成物の結晶構造は SmFe_2 で、Fig.4に示したように厚さ30μmの冷却方向に並んだ薄片から構成されていた。微小重力下の0.04Tの磁場中での一方向凝固生成物の微細構造も

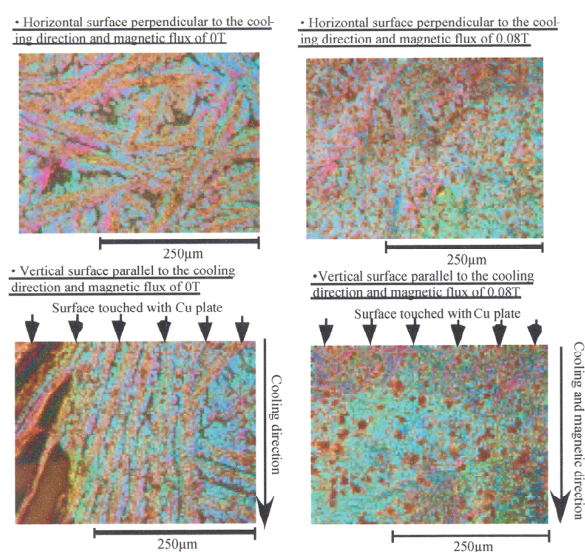


Fig.4. Microstructure of Sm-2Fe solidified in microgravity with magnetic flux of 0 and 0.08 T of the horizontal surface perpendicular to the cooling direction and magnetic flux.

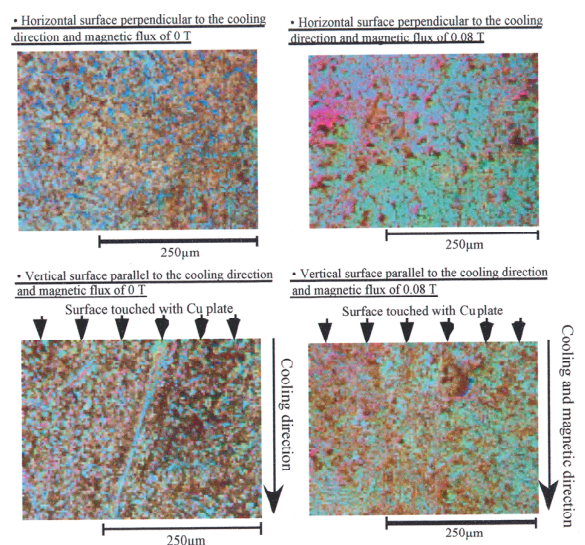


Fig.5. Microstructure of Sm-2Fe solidified in normal gravity with magnetic flux of 0 and 0.08 T of the horizontal surface perpendicular to the cooling direction and magnetic flux.

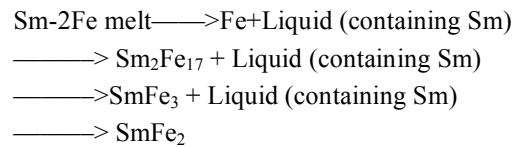
0Tの場合と同じく冷却方向に並んだ薄片であったが、薄片の厚さは17 μm であった。XRD分析の結果より、微小重力下0.04Tでの一方向凝固では SmFe_2 とFeが観察された。微小重力下の0.06 \sim 0.12Tの磁場中、および、常重力下の0 \sim 0.12Tの磁場中の一方向凝固では、凝固物の形態はデンドライト、空隙、マトリックスで微小重力下の0及び0.04Tの場合のような薄片が冷却方向に並んだ組織ではなかった。XMA分析結果より、デンドライトはFe、空隙部にはSm、マトリックスには $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ が検出された。空隙は磁場が大きくなるほど減少した。Feデンドライトの形態は不完全であった。冷却方向あるいは磁束方向に並んだ構造は観察されなかった。

融液が冷却銅板に接触して凝固した面で、かつ、磁場中の凝固では磁束の方向対し垂直である面のXRD分析を行った。XRD測定は結晶の配向を見るためにX線が照射する試料の面を毎分30回回転させて測定を行った。 SmFe_2 単相が微小重力下0Tの一方向凝固で得られた。微小重力下0.04Tの凝固では SmFe_2 とFeが観察された。微小重力下0.06T以上の磁場中の一方向凝固で観察された結晶は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ とFeであった。常重力下0 \sim 0.12Tの磁場中での一方向凝固では $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ とFeが結晶として観察された。凝固物の冷却面及び冷却面に垂直な面、すなわち、冷却方向に沿った面について回転試料台を用いてXRD分析に結果では、 SmFe_2 単相が得られた微小重力下0Tの一方向凝固の試料のみが冷却面に(222)ピークが異常に大きく観察され、冷却方向に沿った面では(220)、(422)のピークがおおきく観察され、配向していることを示し

ていた。

Fig.6は微小重力下0Tで生成した試料の銅板に接触した凝固面、すなわち冷却方向に垂直な面（冷却面）と冷却方向に沿った面のXRDである。冷却方向に垂直方向の凝固面の最大XRDピークは(222)であった。Powder Diffraction Filesによれば、 SmFe_2 の最大の強度を持つピークは(311)であり、(222)/(all peaks)の面積比は0.06である。⁴⁾である。本実験では冷却面のXRDピークから(222)/(all peaks)の比は0.32であった。 SmFe_2 の結晶系は立方晶系で、 TbFe_2 、ターフェノール-D($\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$)と同じである。Verhovenらは $\langle 112 \rangle$ 方向に成長するターフェノール-Dの双晶で $\langle 112 \rangle$ 方向に垂直な方向は $\langle \bar{1} \bar{1} 1 \rangle$ であると報告した。^{5), 6)} $[111]$ 方向は $[\bar{1} \bar{1} 2]$ 、 $[11 \bar{2}]$ に対し垂直であり、(111)面は(1 $\bar{1}$ 0)、($\bar{1}$ 10)面に垂直である。(422)/(222)と(220)/(222)のピーク強度比は冷却面では0.16、0.28で、冷却面に垂直な面では1.6、5.9であった。これらの結果から、微小重力下での一方向凝固で得られた SmFe_2 は冷却方向に $\langle 111 \rangle$ 方向に配向していることがわかった。

Sm-2Fe 融液から SmFe_2 への化学プロセスは、相図から以下のように示すことができる。



Sm-2Fe 融液が微小重力下で冷却が始まると、Fe核が1252 $^{\circ}\text{C}$ 近辺で析出する。微小重力下では対流がなく、混合も起こらないので、核は微小で孤立した状態である。微小な大きさの核は高い速度で容易にSmと反応し、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 、 SmFe_3 を経由して SmFe_2 が生成する。反応が容易に高速度で生じるので、Fig.6に示したように SmFe_2 のみが生成する。 SmFe_2 は立方格子を持つLaves相である。 Sm-2Fe が一方向凝固する場合、結晶成長方向は格子面中に最も多くのサイトがある方向

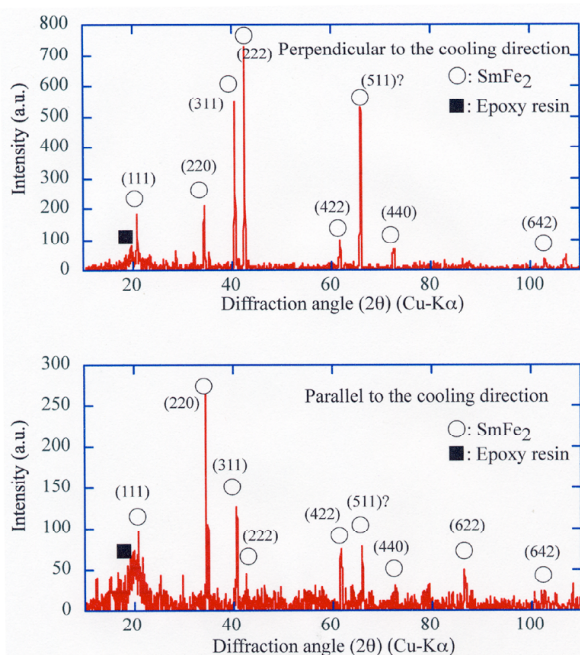


Fig.6. XRD patterns of Sm-2Fe solidified in microgravity with no magnetic field that is placed perpendicular and parallel to the cooling direction.

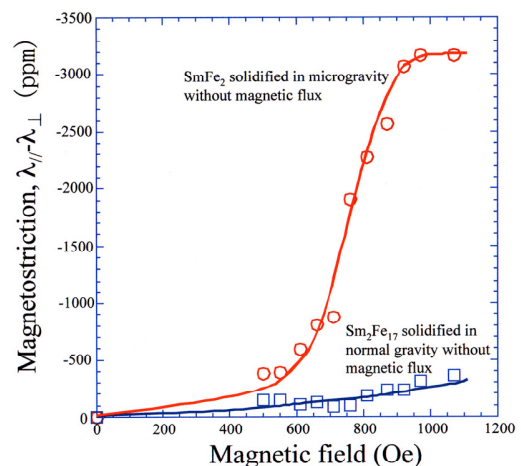


Fig.7. Room temperature magnetostriction of SmFe_2 and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ prepared by unidirectional solidification of Sm-2Fe alloy in microgravity and normal gravity without magnetic field.

である。したがって、融液の動かない微小重力下では冷却方向に<111>方向に配向する。

Fig.7に微小重力下一方向凝固により作製した<111>結晶方位制御SmFe₂と常重力下一方向凝固により作製したSm₂Fe₁₇の室温での磁歪率を示した。<111>結晶方位制御SmFe₂は3200ppmと従来の多結晶SmFe₂(2300ppm)より高く、外部磁場に対する応答性も飛躍的に向上した。

4. 結言

微小重力下磁場を印可しない Sm-2Fe 合金融体の一方向凝固により SmFe₂ 単相が製造できた。SmFe₂ は薄片が冷却方向に並んだ組織で、<111>方向に配向していた。微小重力下 0.04T の一方向凝固により得られた凝固物は薄片が冷却方向に並んだ組織を示したが、結晶方位の配向は見られなかった。微小重力下で 0.08～0.12T の磁場中、及び、常重力下 0～0.12T の磁場中一方向凝固により得られた凝固物は配向した組織を持たず、Sm₂Fe₁₇ と Fe の相からなっていた。これらの生成物は磁場と対流が融液の不均一性をもたらし、Fe と Sm₂Fe₁₇ を経由する SmFe₂ への Sm との反応を阻害することがわかった。本研究では、落下塔で得られる短時間微小重力環境を利用したため、微小重力下で凝固が完結できなかった。微小重力下では凝固の初期に発生する核のみが生成し、この核生成に引き続いて生じる核成長、凝固相析出に核が大きな影響を与えることを示しているが、今後、逐次生じる核、相析出に微小重力がどのように影響を与えるか検討する必要がある。

参考文献

1. H. Minagawa et al., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 248 (2002) 230-235.
2. T. Okutani et al., Annals of The New York Academy of Sciences, 1027 (2004) 158-168.
3. T. Okutani et al., Microgravity Science & Technology, XVI/1 (2005) 84-88.
4. 65-3061, Index to the Powder Diffraction File.
5. J.D. Verhoven et al., Metall. Trans. 18A(1987) 223-231.
6. J.D. Verhoven et al., J. Appl. Phys. 66(1989) 772-779.