

平成 19 年度「凝固 WG」活動報告書

代表者所属 氏名

横浜国立大学大学院環境情報研究院 奥谷 猛

1. 構成メンバ

氏 名	所属
奥谷 猛	横浜国立大学大学院環境情報研究院
永井秀明	産業技術総合研究所
間宮幹人	産業技術総合研究所
後藤 孝	東北大金属材料研究所
塗溶	東北大金属材料研究所

2. 本年度 WG 会合開催実績

- (1) 第 1 回：平成 19 年 11 月 22 日
東北大学金属材料研究所 (仙台)
- (2) 第 2 回：平成 19 年 12 月 11-16 日
ダイヤモンドエアーサービス (小牧)

3. 活動目的

液体が平衡に共存している結晶と反応してもとの結晶を包んで生成する別の結晶である包晶を形成する場合、微小重力環境は液体と平衡に共存している結晶、すなわち初晶が生成する際の核生成に影響を与えるものと考えられる。微小重力環境下では、融液内の対流は抑制され、微小な力の効果が大きい。生成した初晶の核は対流がないので生成場所に留まり、核同士が衝突して成長する機会が無く、核のサイズは小さいままと考えられる。このような核の周りにある融液と反応して包晶相を形成するが、その速度は核が小さいために速く、初晶はほとんど包晶相に変化する。また、微小重力環境下では微小な力が大きな効果を持つことから、方向性を持った温度勾配もとで凝固を行う一方向凝固を行うことにより、結晶方位、組織の配向の制御も可能となるものと考えられる。本年度は、包晶として C15 構造ラーベス相金属間化合物 Tb-Dy-Fe 系の超磁歪材について検討した。

4. 活動内容

超磁歪材

強磁性体の磁区は自発磁化の方向に $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 程度ひずんでいる。外部磁場によって磁化の方向が回転すると歪みの方向も大きさも変わる。1000ppm 以上の歪みを示す材料が超磁歪材であり、 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ や SmFe_2 などのラーベス相金属間化合物が知られて

いる。これら C15 構造ラーベス相金属間化合物は立方晶で、最大の磁歪率を示す結晶方向は $\langle 111 \rangle$ である。今まで $\langle 111 \rangle$ に成長方向を持つ単結晶の合成が FZ 法や Bridgman 法で試みられたが、 $\langle 112 \rangle$ に成長方向を持つ双晶が合成されたのみであった[1]。Verhoven らは、試料中の希土類元素のミクロな組成が変化し、共融混合物が共晶点で RFe_2 ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Dy}$) + R 金属へ相分離していることを報告した[2]。超磁歪材は外部磁場により歪みを発生するために、外部磁場の印加によって $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ 中に内部応力を発生し、この応力が試料の破壊や磁歪率の上限を引き起こしている原因となっている。そして、Verhoven らは、この希土類元素相が結晶中に分布し、この相が延性を持ち、量論的な $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ の脆性を低減していると考えた[3]。Terfenol-D (Tb-Dy-Fe 系超磁歪材) は $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ ($0.28 < x < 0.32, 1.95 < y < 1.99$) の組成を持つことが報告された。以上の知見をもとに Mei らは、Fig. 1 に示した様な結晶配向と組織の形態の概略を示した。

微小重力環境下での Tb-Dy-Fe 系超磁歪材の一方向凝固

Verhoven ら [1] は、Terfenol-D ($\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ ($0.28 < x < 0.32, 1.95 < y < 1.99$)) は Fig. 2 に示したように $\langle 112 \rangle$ に成長方向を持つシート状デンドライトが得られたことを報告した。そのデンドライト間には希土類元素リッチ相ができ、この相は延性に富み、Terfenol-D が磁歪効果を発現する際の応力の緩和の働きをするので、磁歪率は 1500~2000ppm に達する

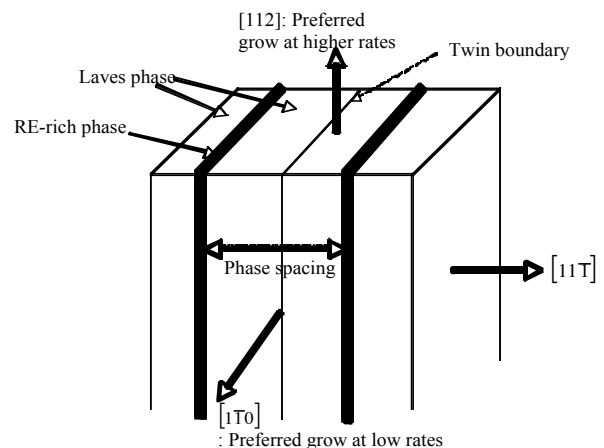


Fig.1. A schematic of the structure of Terfenol-D showing preferred growth along $\langle 112 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ directions.

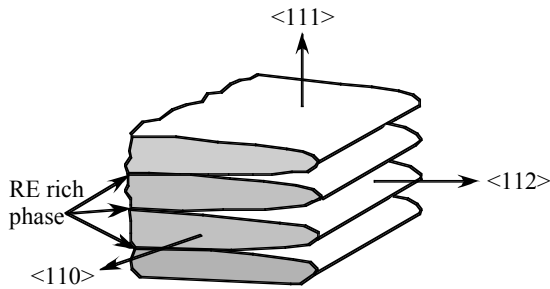


Fig.2. Diagram of dendritic growth front along the <112> direction in Terfenol-D ($\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ ($0.28 < x < 0.32$, $1.95 < y < 1.99$)).

と考えた。しかしながら、立方晶系の場合、{111}面上には最も格子点が多く、凝固した場合は、<111>方向に成長しやすい。また、希土類元素リッチ相には延性が大きいとは考えにくく、鉄リッチ相の方が延性に富むと考えられる。微小重力環境下では融液内に対流が無く、凝固過程では対流による融液内の擾乱もなく、凝固による結晶配向も理想的な<111>になるものと予想される。また、Terfenol-Dの磁化容易軸は<111>である。微小重力環境下では微小な力が大きい効果をもたらすので、微小重力環境下で弱い磁場を印可することによって、<111>に配向させることが可能と考えられる。そこで、Feが多く含まれている $\text{Tb}_{0.297}\text{Dy}_{0.679}\text{Fe}_2$ の融液の一方向凝固を微小重力下で磁場を印加した状態で行わせることによって、<111>に成長方向を持つシート状デンドライト間にFeリッチ層を持つ組織を作製することを試みた。

微小重力実験は $1.43 \times 10^{-3}g$ の微小重力環境が得られる10m落下塔を用いて行った。冷却曲線をFig. 3に示した。微小重力環境時間は1.43秒と短く、その間にTb-Fe及びDy-Feの相図から DyFe_2 の相は出現するが、 TbFe_2 の相は出現しない温度域である。少なくとも初晶であるFeの核生成段階は微小重力環境の影響は受けているものと考えられる。

Tableには微小重力下及び常重力下で0~0.12Tの磁場中で $\text{Tb}_{0.297}\text{Dy}_{0.679}\text{Fe}_2$ の融液を一方向凝固して得られた凝固物の組織、組織の配向、結晶配向、外部磁場0.12Tを印可したときの凝固方向の磁歪率を示した。最も高い9000ppmの磁歪率を示したのは微小重力下0Tで行った一方向凝固で得られた生成物で、組織はシ

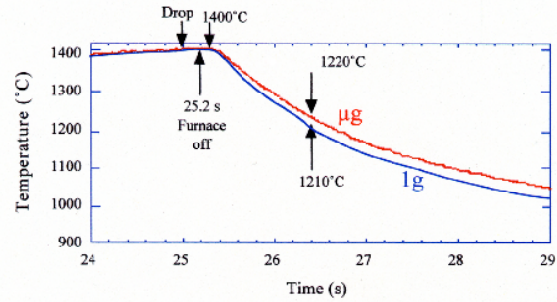


Fig.3. Cooling curves of $\text{Tb}_{0.297}\text{Dy}_{0.679}\text{Fe}_2$ melt in microgravity and normal gravity.

ート状デンドライトを示し、結晶は<111>と<110>に配向する傾向があった。従来報告されているTerfenol-D ($\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ ($0.28 < x < 0.32$ and $1.95 < y < 1.99$))の磁歪率の1500~2000ppm⁴⁾と比べ、本研究で合成された超磁歪材 $\text{Tb}_{0.297}\text{Dy}_{0.679}\text{Fe}_2$ の磁歪率は非常に大きかった。Terfenol-Dでは、常重力下でデンドライトは<112>方向に成長する¹⁾と報告されているが、本研究で行った $\text{Tb}_{0.297}\text{Dy}_{0.679}\text{Fe}_2$ の場合も常重力下では(422)が冷却方向に垂直な面で観察され、同様な傾向が認められた。微小重力下では<111>と<110>方向に成長し、常重力下とは全く異なる方向に成長することがわかった。微小重力下で磁場を印可した場合は、柱状のデンドライトが見られ、組織の配向も観察されなかった。 $\text{Tb}_{0.297}\text{Dy}_{0.679}\text{Fe}_2$ は TbFe_2 と DyFe_2 の混晶である。 TbFe_2 と DyFe_2 の容易磁化軸は[111]と[100]である。微小重力下では弱い力の作用が大きい効果を示す。本研究で用いた小さい磁場でも配向に大きい影響を示すので、磁場を印可した状態で一方向凝

Table. Structure, crystalline orientation along cooling and magnetic direction and magnetostriction along cooling direction ($\lambda_{//}$) at external magnetic flux of 0.12T of $\text{Tb}_{0.297}\text{Dy}_{0.679}\text{Fe}_2$ solidified unidirectionally in microgravity and normal gravity with various magnetic flux of 0 to 0.12T.

	Magnetic flux during solidification	0T	0.02T	0.04T	0.08T	0.12T
μg	Structure	 300 200 30μm Sheet dendrites Partial orientation	 200 200 30μm Dendrites No orientation	 400 200 30μm Dendrites Orientation	 250 200 50μm Dendrites No orientation	 250 200 50μm Dendrites Orientation
	Peculiar XRD peaks (*)	<110>, <111>	<111>, <110>	(111)	(220)	(311)
	Peculiar XRD peaks (**)	(422)	(422)	(422)	(311)	(422)
	$\lambda_{//}$ at 0.12T external magnetic flux	9000ppm	1400ppm	1400ppm	1450ppm	3000ppm
$1g$	Structure	 250 200 30μm Dendrites Orientation	 200 150 50μm Sheet dendrites No orientation	 250 100 30μm Sheet dendrites Partial orientation	 150 200 30μm Sheet dendrites No orientation	 150 200 30μm Sheet dendrites No orientation
	Peculiar XRD peaks (*)	<110>, (422)	<110>, <111>, (422)	<110>, (222)	<111>, (422)	(220), <111>
	Peculiar XRD peaks (**)	(311)	(311)	(422)	(220)	(311)
	$\lambda_{//}$ at 0.12T external magnetic flux	2000ppm	4350ppm	5400ppm	1200ppm	6200ppm

(*)1: Peculiar XRD peaks on the surface perpendicular to cooling and magnetic flux direction.

(*)2: Peculiar XRD peaks on the surface parallel to cooling and magnetic flux direction.

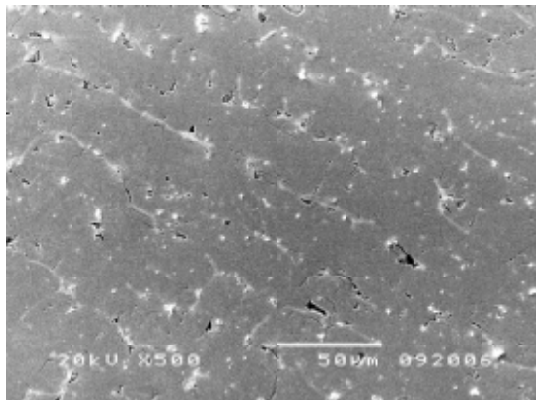


Fig.4. SEM photographs of $Tb_{0.297}Dy_{0.679}Fe_2$ solidified in microgravity with 0T of the horizontal surface perpendicular to the cooling direction. White parts are rare earth elements such as Tb and Dy. Grey part is iron rich phase. Many cracks and voids are trace of dissolving rare earth elements with water.

固した場合、組織及び結晶の配向に一定の傾向は見られなかった。

シート状デンドライト間の Fe リッチ相は XRD でも観察されなかったため、SEM-EDS を用いて分析を行った。Fig. 4 には、微小重力下 0T のもとでの一方向凝固により得られた $Tb_{0.297}Dy_{0.679}Fe_2$ の冷却方向に対して垂直な表面の SEM 像を示した。シート状デンドライトの断面が観察され、白色の層は希土類元素が多く存在する層、灰色の部分は Fe リッチ層を示しており、相分離が生じている。常重力下ではこのような組織は観察されず、セル状の組織であった。

Figure 5 には、磁場を印可しない微小重力下の一方向凝固で得られた $Tb_{0.297}Dy_{0.679}Fe_2$ の OM、SEM-EDS、XRD の結果を基に組織の模式図を示してある。成長方向が $\langle 111 \rangle$ あるいは $\langle 110 \rangle$ でシート状デンドライト層とシート間には Fe リッチ層からなる組織を示し、磁歪率は 9000ppm であった。 $\langle 112 \rangle$ に成長方向を持つ双晶のシート状デンドライト層とシート間には希土類元素リッチ層からなる組織である Terfenol-D の磁歪

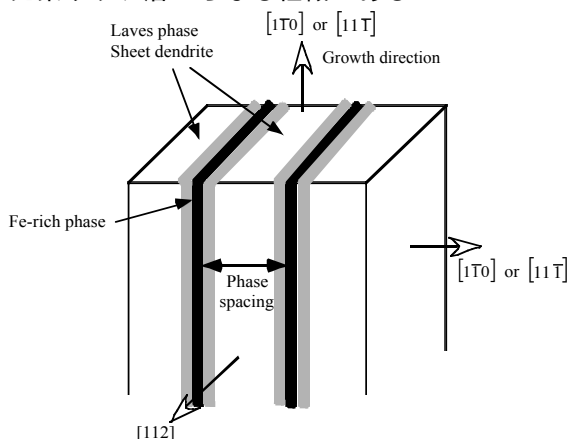


Fig.5. A schematic of the structure of $Tb_{0.297}Dy_{0.679}Fe_2$ showing preferred growth along $\langle 112 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ directions.

率 1500~2000ppm と比べ、磁歪率が 9000ppm (外部印加磁場: 0.12T) と格段に改善された。

まとめと今後の方針

微小重力環境下でラーベス相金属間化合物である Tb-Dy-Fe 系磁歪材の一方向凝固を行い、微小重力環境下でのみ生成する組織、結晶配向を持つ磁歪材が作製できた。その特性も従来の常重力下で作製されている超磁歪材よりも飛躍的に向上した。微小重力実験では $1.43 \times 10^{-3}g$ の微小重力環境を用いたので、凝固は時間内に完結せず、微小重力環境下では最初の核生成が生成物の組織、結晶配向に大きな影響を持つと考えられた。今後は航空機実験などを利用する長時間の微小重力環境下での実験を行い、微小重力環境の全凝固過程に及ぼす影響について検討する。同じラーベス相金属間化合物である $ZrNi_2$ 、 $ZrCr_2$ などの水素吸蔵合金についての検討も行う。

5. 成果

・プロシーディング

1) Takeshi Okutani, et al.: Synthesis of High-Performance magnetostrictive $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ by Unidirectional Solidification in Microgravity (Proceedings of Interdisciplinary Transport Phenomena V: Fluid, Thermal, Biological, materials and Space Sciences (ITP 2007)), Bansko, Bulgaria (2007), pp.14-1~14-9.

・学会発表

1) Keynote Lecture "Synthesis of high performance magnetostrictive $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ by unidirectional solidification in microgravity", T. Okutani et al., Interdisciplinary Transport Phenomena V: Fluid, Thermal, Biological, Materials and Space Sciences (ITC 2007), Bansko, Bulgaria, October 14-19, 2007.

2) Direct Synthesis of Magnetostrictive $SmFe_2$ by Unidirectional Solidification in Microgravity, T. Okutani et al., Third International Symposium on Physical Sciences in Space, Nara, Japan, 2007/10/24.

他、6 件。

参考文献

- [1] J.D. Verhoeven, et al., Metall. Trans. A, **18** (1987) 223-231.
- [2] J.D. Verhoeven, et al., Metallog., **18** (1985) 277-90.
- [3] O.D. McMaster, et al., J. Magn. Magn. Mater., **54-57** (1986) 54-57.
- [4] A.E. Clark, 1980, Ferromagnetic Materials 1, E.P. Wohlfarth (Ed.), North Holland, Amsterdam, 531.