

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23656479

研究課題名（和文） 磁気異方性を利用した単結晶微粒子からバルク単結晶の創成

研究課題名（英文） Production of pseudo single crystals using magnetic anisotropy

研究代表者

安田 秀幸 (YASUDA HIDEYUKI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60239762

研究成果の概要(和文)：

本研究では、従来の結晶育成とはまったく違ったプロセス概念である、結晶の磁気異方性を利用して単一グレイン微粒子からバルク単結晶を作製するプロセスの開発に注目している。具体的には、単結晶育成が困難な斜方晶 FeSi_2 化合物を対象にし、(1) 配向度を向上させるための異方静磁場の最適化、流体による配向粒子保持手法の開発、(2) 3 軸が配向した仮成形体(微粒が堆積したグリーン)の作製、(3) 配向度を低下させないまま焼結を行う手法の開発、(4) 得られたバルク結晶の配向度などの評価を行った。以下にこれらの成果を記す。

(1) 3 軸配向度と首振り磁場の関係を理論的に解析し、磁化率の異方性に従って異方磁場を変化させる指針を得た。この指針をもとに配向実験を行い、配向度と首振り磁場の関係を明らかにした。(2) 粒子を保持する流体の粘度などに堆積物の配向度が依存することも明らかにできた。(3) 上記のグリーンを用いて、焼結用るつぼの形状などを工夫することにより、3 軸が配向したバルク体の作製が可能になった。(4) バルク体の配向度を X 線により評価し、5 度程度のバラツキがある 3 軸配向の結晶(「単結晶」)であることを確認できた。3 軸配向バルク体の作製プロセスの基盤を確立できた。

研究成果の概要(英文)：

Aim of this research is to produce bulk pseudo single crystals from fine particles with single grain by using anisotropy of magnetic susceptibility. The principle quite differs from the conventional melt growth process for production of single crystals. In particular, (1) optimization of anisotropic magnetic field and physical properties of fluid suspending FeSi_2 particles were examined, (2) “green” bulk specimen with three-dimensional alignment was produced by slip casting under an anisotropic magnetic field, (3) the green specimen was sintered for producing bulk pseudo single crystal, and (4) evaluation of crystallographic alignment for FeSi_2 with orthorhombic symmetry.

(1) According to the analysis of relationship between oscillating magnetic field and degree of alignment, alignment depended on condition of oscillating magnetic field. The optimized oscillating magnetic field resulted in production of “green” specimen with three dimensional alignment.

(2) Influence of viscosity of fluid on degree of alignment was also analyzed and the “green” specimen with three-dimensional alignment was produced by slip casting.

(3) Bulk pseudo single crystals were produced by sintering the green bulk specimen.

(4) X-ray diffraction showed that miss orientation of grains in the bulk pseudo single crystal was 5 degrees.

The result contributed to building fundamentals for producing bulk pseudo single crystals.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野:工学

科研費の分科・細目:材料工学・金属生産工学

キーワード:磁気配向、磁気科学

1. 研究の動機

材料組織の制御方法として冷却条件や加工などの手法が広く知られているが、これらのプロセスでは温度や応力（ひずみ）が制御パラメータとして用いられている。近年、あらたな制御パラメータとして磁場の利用が注目されている。その背景として、冷凍機冷却型超電導マグネットの開発・発展により、10 T程度の強磁場を比較的容易に長時間、安定して発生できるようになったことが挙げられる。この強磁場の印加により、磁場を利用した材料プロセスの対象は、鉄やコバルトといった強磁性体から、非磁性体と呼ばれる常磁性体や反磁性体にまで広がった。つまり、常磁性・反磁性体でも適用可能であることは、磁場を利用した材料プロセスは金属、セラミクス、半導体、高分子など広汎な物質を対象としたプロセスになる可能性があり、同じプロセス原理で多様な材料の組織制御ができることは磁場を利用した材料プロセスの魅力の一つである。

磁場を利用したプロセスのひとつに、結晶方位が配向した組織制御がある。結晶方位が配向した結晶配向組織とは、特定の結晶方位の1軸あるいは3軸がそろった“多結晶”材料のことである。3軸がそろった材料は、単結晶に近い性質を示し、さらに小傾角粒界などの存在によりユニークな性質が発現する可能性もある。

斜方晶以下の対称性をもつ結晶構造は、単位格子のa、b、c軸の磁化率に異方性が生じる。この異方性を積極的に利用できれば、3軸が配向した組織形成が可能になる。例えば、 $\chi_a < \chi_b < \chi_c$ の磁気異方性を有した物質からなる微少な単結晶粒子に磁場強度の時間平均が $H_1 < H_2 < H_3$ となるような磁場（異方性磁場）を印加すると、静磁エネルギーが最小となるように、時間平均の磁場強度が最大となる方向にc軸、時間平均の磁場強度が最小となる方向にa軸が配向した組織が形成される。つまり、3軸全てが配向した単結晶に類似した組織である擬単結晶の作製が可能に

なる。

固相間の反応により形成される化合物の単結晶育成に、融液プロセスを適用することはできず、単結晶の育成が限られてきた。このように、磁場による3軸配向は、単結晶作製が困難であった材料に対し従来とは全く別のルートからの単結晶作製を可能にする。しかし、これまでは、微少な単結晶粒子がポリマーなどの異相中に分散された状態である。目的の物質のみで構成され、3軸が配向したバルク結晶を作製できれば、材料としての用途も広がり、多くの応用が期待される。

2. 目的

本研究では、磁場を利用し、3軸が配向したバルク結晶の作製を目指し、そのプロセス原理の確立を行うことが目的である。具体的には、単結晶育成が困難な斜方晶 FeSi_2 化合物を対象にして、以下の目的で研究を実施した。

- (1) 配向度を向上させるための異方静磁場の最適化、流体による配向粒子保持手法の開発
- (2) スリップキャストリングなど3軸が配向した仮成形体(微粒が堆積したグリーン)の作製
- (3) 配向度を低下させないまま、仮成形体からバルク結晶を作製する3焼結手法の開発
- (4) 得られた3軸が配向したバルク結晶の配向度などの評価

3. 結果

図1は首振り磁場(Oscillating magnetic field)の印加を模式的に示している。超伝導マグネットにより印加する磁場を回転させることは困難であり、試料を磁場中で角度 2ϕ で首振り運動させた。試料中の粒子に印加される磁場は、流体に生じる対流を除けば、磁場を変化させたことと等価である。つまり、試料を首振り回転させる際には、印加する磁場だけでなく、粒子を保持する流体に生じる対流の抑制にも注意する必要がある。

β - FeSi_2 粉末をエチレングリコールと混ぜ、超音波ホモジナイザーにかけて均一なサ

スポンジを作製した。初期の FeSi_2 粉末の体積分率は 10 vol.% である。

スリップキャストを行うために石膏鑄型（透過率を調整）に FeSi_2 粉末を分散させたサスペンションを流し込み、10 T に励磁した超伝導マグネットの磁場中心に置いた。首振り運動を維持して 24 時間以上かけて液相の除去し、仮成形体（グリーン）を作製した。

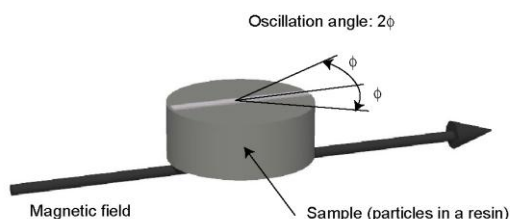


図 1. 試料の磁場中首振りの模式図。2φ は首振り角である。

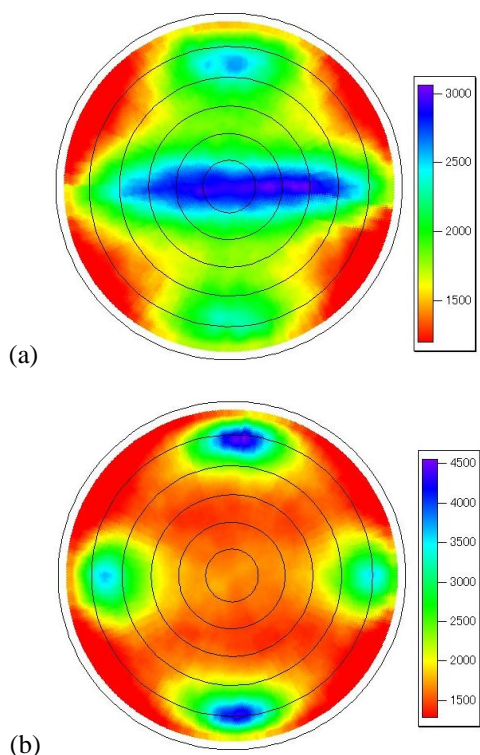


図 2. 5T の静磁場中で形成させて仮成形体（焼結前） FeSi_2 の(220)(202)の分布 (a) 45 度、(b)135 度

図 2 は首振りの角度を変化させて、粘度を調整した水溶液も用いて作製した仮成形体の結晶方位分布である。図 2(a)のように、首振り角が不十分な場合は、(220)(202)の分布が広がり、3 軸が配向した組織が形成されて

いない。図 2(b)のように、結晶の磁気異方性に合わせて首振り角を最適にした場合、(220)(202)面の法線の分布は 4 つに分離し、3 軸が配向した仮成形体（焼結前のグリーン）を作製できた。

次の課題は、3 軸の配向を低下させないまま仮成形体を焼結し、バルク結晶を作製することであった。仮成形体を焼結する際に配向度が低下しないように、仮焼結体には静水圧に近い圧力がかかるように焼結用ダイスの配置を工夫することにより、配向度の低下を抑制することができた。

この手法を用いて、3 軸が配向した仮成形体を放電プラズマ焼結装置により 700°C で 10 分間焼結してバルク体を得た。図 3 は首振り角を 135 度として作製した仮成形体を焼結し、その焼結体の (220), (202) 面法線の分布を測定した結果である。

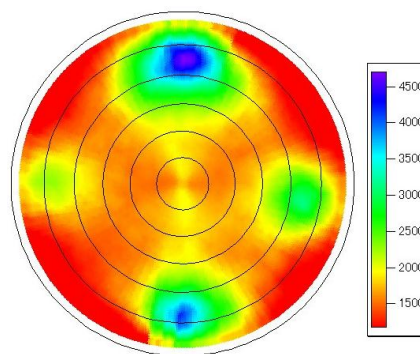


図 3 焼結体の(220)(202)の分布. 首振り角は 135 度

焼結前の図 2(b) と焼結後の図 3 を比べると、(220)(202)面のピークが焼結後に広がる傾向は見られるが、3 軸の配向を示す 4 つのピークは明確に分離している。首振り磁場の最適化により 3 軸が配向した仮焼結体の作製、配向度を低下させないように調整したダイスを用いた焼結手法を組み合わせることにより、3 軸が配向したバルク体の作製が実現した。

アルキメデス法を用いて測定した、図 3 に示したバルク結晶の平均密度は 3.23 g/cm^3 であり、 $\beta\text{-FeSi}_2$ の理論密度 4.93 g/cm^3 に対して 65.5% であり、密度（充填率）の向上が課題となった。

充填率を向上させるために、焼結温度、焼結圧力、焼結時間について検討を行った。高温で $\beta\text{-FeSi}_2$ は分解してしまうため、焼結温度には上限があり、焼結温度による充填率の向上は限定的であった。一方、焼結圧力、時間を増加させることにより、充填率は 90% 程度まで向上させることができた。さらに、初期粒径や焼結条件などの最適化により充填率を向上させることが可能

であると考える。

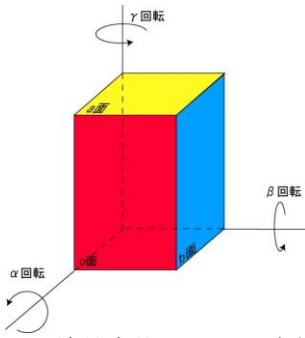


図4 結晶方位の乱れの定義

印加した首振り磁場と配向度の関係を検証するため、各軸の分布と印加磁場・首振り角の関係を考察した。図4は各軸のずれを模式的に示しており、それぞれのずれを角度 α 、 β 、 γ と定義している。

1つの結晶粒子が首振り磁場中で静止している場合の静磁エネルギーの時間平均を、 α 、 β 、 γ の関数として求めた。熱的な揺動により配向度が低下していると仮定すると、配向の乱れは静磁エネルギーのポテンシャルは深くなるほど小さくなると考えられる。つまり、配向度の乱れは、静磁エネルギーの極小領域における乱れに対する2回微分に比例すると考えられ、静磁エネルギーの2回微分と α 、 β 、 γ の角度の乱れとの関係を求めた。図5は β -FeSi₂の磁化率の差を $\chi_c - \chi_b = 3.72 \times 10^{-11}$ 、 $\chi_b - \chi_a = 1.29 \times 10^{-10}$ 、 $\chi_c - \chi_a = 1.66 \times 10^{-10}$ (SI単位)と仮定し、磁場の強さを5 Tとした時の計算結果である。

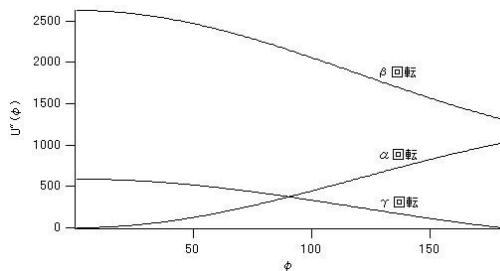


図5 静磁エネルギー U の2回微分(ポテンシャルの深さ)と首振り角の関係

β 回転に対して、2回微分は大きな値を有しており、 β 回転による乱れは相対的に起こりにくく、より高い配向度が期待される。一方、 α 回転と γ 回転に対しては首振り角が小さい領域では γ 回転が α 回転に比べて乱れにくく、首振り角が大きくなると、その関係が逆転している。つまり、 α 回転と γ 回転の乱れを同時に抑制するためには最適な首振り角があることを示している。

最適な首振り角の決定には、正確な各結晶方向の磁化率の差を知る必要があり、定量的な議

論は困難であった。しかし、定性的であっても3軸配向を実現するための首振り磁場を設計する指針としては役立つ。また、このような解析的な静磁エネルギーと首振り角の関係は、実験結果と一致していた。したがって、正確な磁化率の異方性が不明な場合は、いくらかの試行錯誤は必要であるが、上記のような静磁エネルギーと首振り角の関係に基づいて最適化を図ることが可能である。

4. まとめ

10 Tまでの首振り磁場下で β -FeSi₂粉末を含んだサスペンションのスリップキャスト法により3軸の結晶方位が配向した仮成形体の作製に成功した。配向度は首振り角に依存時、最適な首振り角では(220)(202)面法線の分布の半値幅は5度程度になった。

静水圧に近い圧力が作用するように工夫したダイスを用いて、上記の仮成形体を700°Cで焼結することにより、バルク体を得た。焼結時に配向度はやや低下したが、3軸配向を示す面法線分布が得られた。したがって、3軸が配向したバルク体の成形を実現させた。

磁気異方性エネルギーに基づいて実験結果を検討し、首振り角などの磁場の最適化について妥当性を確認した。

焼結圧力・温度などのパラメータの最適化により、より高い配向度を有したバルク体の成形が期待される。

参考文献

1) T. Kimura, M. Yoshino, Langmuir, 21 (2005), 4805.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

(1) N. Nakatsuka, K. Kurokawa, T. Nagira, M. Yoshiya, H. Yasuda, "Fabrication of Bulk β -FeSi₂ Crystal With Three-Dimensional Alignment by an Oscillating Magnetic Field", J. Iron Steel Res. Int. Suppl(1-1) 19 (2012) 183-186.

[学会発表](計4件)

(1) 中塚憲章、黒川恵史、安田秀幸、吉矢真人、柳楽知也、“三軸配向組織を有する斜方晶FeSi₂焼結体の作製”、日本金属学会2012年秋期講演大会、2012年09月17日～19日、愛媛大学
 (2) 黒川恵史、中塚憲章、安田秀幸、吉矢真人、柳楽知也、“磁場による斜方晶FeSi₂の3軸配向に及ぼす保持流体粘度の影響”、日本金属学会2012年秋期講演大会、2012年09月17日～19日、愛媛大学

- (3) 中塚憲章、黒川恵史、安田秀幸、吉矢真人、柳楽知也、“磁場を利用した斜方晶 FeSi_2 の三軸配向組織制御と焼結体の作製”、第7回日本磁気科学会年会、2012年11月20日～22日、京都大学
- (4) 黒川恵史、中塚憲章、安田秀幸、吉矢真人、柳楽知也、“斜方晶 FeSi_2 の3軸の磁場配向に及ぼす保持流体粘度の影響”、第7回日本磁気科学会年会、2012年11月20日～22日、京都大学

[図書](計0-件)

[産業財産権]

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0-件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安田 秀幸(YASUDA HIDEYUKI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号:60239762