

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560905

研究課題名(和文) マイクロ引下げ法による高性能超磁歪合金結晶の育成

研究課題名(英文) Crystal growth of high performance giant magnetostriction alloys by using micro-pulling down method

研究代表者

及川 勝成(Oikawa, Katsunari)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70356608

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、振動発電用の材料として期待されている $\text{Fe}_2(\text{Dy}_{0.73}\text{Tb}_{0.27})$ 合金に注目し、マイクロマイクロ引下げ法を用いて、ワイヤー状の単結晶を作製するための最適条件の探索および、その凝固特性や基礎物性を調査した。その結果、 $\text{Ar}+6\%\text{H}_2$ 雰囲気でカルシアるつぼを用いることにより、最大引下げ速度 30mm/h で直径 2mm の単結晶を育成することに成功した。また、熱処理により飽和磁歪量が増加するが、 1173K 以上の温度で熱処理すると割れてしまうことを明らかにした。さらに、 Zr の添加により飽和磁歪量が増加することを明らかとし、熱処理も加えることで飽和磁歪量は、最大で 1900ppm にも達した。

研究成果の概要(英文)： $\text{Fe}_2(\text{Dy}_{0.73}\text{Tb}_{0.27})$ alloys have been received great attention as vibration-powered generator materials. In this study, the fiber shape single crystals of $\text{Fe}_2(\text{Dy}_{0.73}\text{Tb}_{0.27})$ alloys were prepared by the micro-pulling-down method. Optimum conditions for the crystal growth, the solidification behavior and physical properties of them were investigated. As the results, the single crystal wires approximately 2mm in diameter could be grown by 30mm/h pulling-down-rate using CaO crucible under $\text{Ar}+6\%\text{H}_2$ atmosphere. The effective distribution coefficient of them approximately is unit, suggesting that the macroscopic segregation is very small. The saturation magnetostriction increases with increasing the annealing temperature although the crystals annealed higher than 1173K were broken. In addition, Zr additions increase the saturation magnetization. The sample annealed at 1173K showed the maximum saturation magnetization about 1900ppm .

研究分野：金属材料学

キーワード：超磁歪 単結晶 ミクロ組織 偏析

1. 研究開始当初の背景

$\text{Fe}_2(\text{Dy}_{0.73}\text{Tb}_{0.27})$ 合金は、ニッケル合金などの通常の磁性材料よりも40倍以上大きな、1000ppm以上の超磁歪特性を示すことが知られている。Terfenol-Dの商標で市販もされており、センサー、アクチュエータへ応用されている。最近では、平板を振動させるボードスピーカーや、逆磁歪効果を利用することによる振動発電への応用も検討されており、更なる高性能化が求められている。

磁歪現象は、励磁コイル等で磁性体に磁場を加えることにより磁気モーメントが磁場方向に揃い、歪みが生じる。一方、逆磁歪効果は、振動や激力などで磁性体が瞬時に変形することで、磁気モーメントの方向が変化し、それにより透磁率の変化が生じるので、磁性体内の磁場の変化をピックアップコイルで起電力として検出することで発電が可能となる。 $\text{Fe}_2(\text{Dy}_{0.73}\text{Tb}_{0.27})$ 合金は、磁気弾性結合が大きいので、上記のような逆磁歪効果により身の回りのわずかなエネルギーを集めるエネルギーハーベスト材料として注目されており、高性能化が求められている。

$\text{Fe}_2(\text{Dy}_{0.73}\text{Tb}_{0.27})$ 合金は、多結晶では脆く、結晶異方性も強いので、通常は、ブリッジマン法や帯溶融法などの単結晶育成法を用いて作製されるが、これらの方法では工業的実用化は困難であると考えられる。

超磁歪材料などの金属系機能性材料は、その応用が自動車用部品、携帯用部品、ロボット用デバイスなどが考えられている。この場合、必要とされる材料のサイズはあまり大きなものではなく、数100ミクロンから数ミリの棒状、チューブ状、板状などの結晶材料が必要である。また、 $\text{Fe}_2(\text{Dy}_{0.73}\text{Tb}_{0.27})$ 合金のように、脆く、塑性加工が困難なものが多い。ブリッジマン法などの一般に使われている結晶育成方法は、基本的に大きな結晶を得るのに適しており、ラボレベルでも数センチ単位の結晶ができる。従って、そこからデバイスサイズの結晶を切出すと材料歩留まりが悪くなってしまう。

本研究では、マイクロ引下げ法に注目し、 $\text{Fe}_2(\text{Dy}_{0.73}\text{Tb}_{0.27})$ 合金結晶をデバイスサイズで育成する。マイクロ引下げ法は、図1に示すように、るつぼ底部の数十ミクロンから数ミリの径のマイクロノズルから溶湯を少量ずつ引き出す事により単結晶を作製する方法である。

2. 研究の目的

本研究は、マイクロ引下げ法を用いて、デバイスサイズの高性能 $\text{Fe}_2(\text{Dy}_{0.73}\text{Tb}_{0.27})$ 合金を、高速で育成するための工学的な知見を確立することを目指している。具体的には、溶解温度、雰囲気、引下げ速度、初期組成、マイクロノズル径などの結晶育成プロセスパラメータの最適化、および添加元素、熱処理温度制御による物性面からの最適化を組み合わせることにより、従来の $\text{Fe}_2(\text{Dy}_{0.73}\text{Tb}_{0.27})$ 合

金の磁歪特性を凌駕するデバイスサイズの高性能超磁歪結晶を迅速に育成する手法を確立することを目的としている。

3. 研究の方法

本研究では、マイクロ引下げ法を用いた $\text{Fe}_2(\text{Dy}_{0.73}\text{Tb}_{0.27})$ 合金の結晶育成および特性評価の系統的な調査を行い、成分偏析、双晶、析出物の少ない高品質な結晶を育成するために、溶解温度、雰囲気、引下げ速度、初期組成、マイクロノズル径などのプロセスパラメータとマイクロ組織、成分偏析、磁歪特性の関連を系統的に調査した。

また、Zrの添加元素と熱処理温度のマイクロ組織および磁歪特性への影響を系統的に調査した。

(1) マイクロ引下げ法による結晶の育成

予め合金を高周波溶解炉で作製しておき、マイクロ引下げ法で溶解温度、引下げ速度を変化させた種々の条件で結晶育成を行う。その外観調査およびマイクロ組織観察を行う。また、EBSDにより結晶の配向面を決定する。

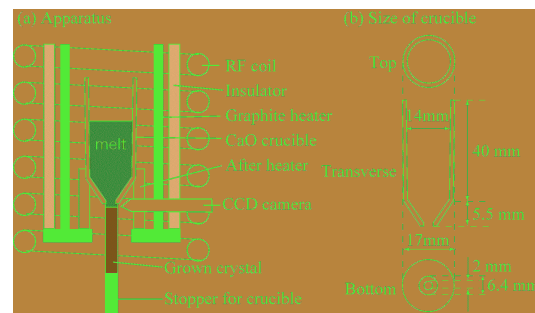


図1 (a) μ -PD 装置概観 (b) CaO るつぼサイズ。

(2) 凝固時の分配係数の測定

平衡分配係数 k は、インゴットを固/液2相領域で熱処理後、氷水中に焼入れ、その試料のSEM-EDXによる組織観察と化学組成分析を行い、次式で決定する。

$$k = C_S / C_L \quad (1)$$

ここで、 C_S 、 C_L は固相、液相の組成である。

実効分配係数 k_{eff} は、マイクロ引下げ法で作製した単結晶を所定の間隔で切断し、鏡面研磨した断面をSEM-EDXにより組成分析を行い、固相率と界面における化学組成を決定し、得られた結果を次式で解析することにより決定する。

$$C_S = k_{\text{eff}} C_0 (1 - g)^{k_{\text{eff}} - 1} \quad (2)$$

ここで、 C_0 は合金組成、 g は固相率、 C_S は界面における固相の組成である。

(3) 磁歪測定

磁歪量の測定は、キャパシタンス法により行った。

4. 研究成果

カルシアルツボを使用し、Ar-6% H_2 のガスを雰囲気下で引抜き速度 30mm/h で引抜くことで、直径 2mm の $Fe_{1.9}Tb_{0.27}Dy_{0.73}$ 結晶を育成することに成功した。雰囲気ガスが Ar のみの場合は、酸化が激しく、引抜くことができなかった。

図 2 に as-grown 状態の結晶のマイクロ組織を示す。図 2(a)は $Fe_{1.9}Tb_{0.27}Dy_{0.73}$ のマイクロ組織で母相中に 2 種類の析出物があることがわかる。EDX による組成分析と状態図より、暗い領域が $Fe_3(Tb,Dy)_1$ 相で、明るい領域が (Tb, Dy)-rich 相であることが明らかとなった。図 2(b)は $(Fe_{1.9}Tb_{0.27}Dy_{0.73})_{0.95}Zr_{0.05}$ のマイクロ組織であるが、 $Fe_3(Tb,Dy)_1$ 相がみられず、(Tb, Dy)-rich 相だけがみられた。また、母相にもわずかにコントラストがみられ、EDX による組成分析の結果から、Zr がマイクロ偏析したものであることが明らかとなった。

図 3 に as-grown 状態の $Fe_{1.9}Tb_{0.27}Dy_{0.73}$ の結

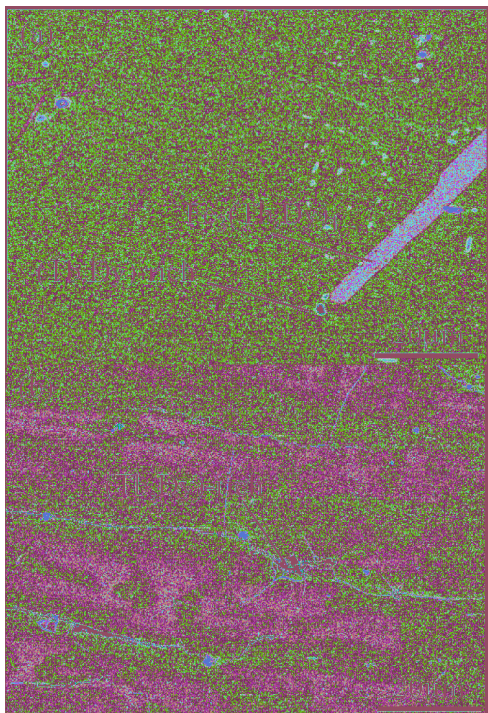


図 2 as-grown 結晶の BSE 像.

(a) $Fe_{1.9}Tb_{0.27}Dy_{0.73}$,

(b) $(Fe_{1.9}Tb_{0.27}Dy_{0.73})_{0.95}Zr_{0.05}$.

晶を短冊状に切断し、その断面の平均組成を EDX で分析した結果を横軸を固相率としてプロットした結果を示している。Tb, Dy の組成は、ほぼ一定であり、有効分配係数は、1 に近いことが示された。このことは、 μ -PD 法が、 $Fe_{1.9}Tb_{0.27}Dy_{0.73}$ 合金の結晶育成に適していることを示している。

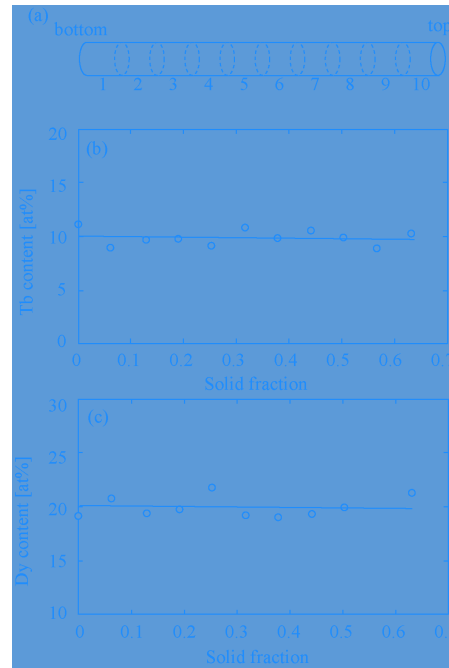


図 3 (a)結晶切断の概略(b)Tb 組成(c)Dy 組成.

XRD により結晶配向を分析した結果、 $\langle 113 \rangle$ 方位に成長していることが確認された。従来、結晶の成長速度が速くなるにつれて、成長方位が $\langle 111 \rangle$, $\langle 112 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 113 \rangle$ へと変化することが知られており、本研究は 30mm/h と非常に早い速度で引抜いているため、従来の結果と傾向が一致していると言える。

図 4 は、 $Fe_{1.9}Tb_{0.27}Dy_{0.73}$ 結晶を熱処理した試料の磁歪曲線を示している。熱処理することにより、飽和磁歪量が増加することわかる。表 1 に熱処理温度と飽和磁歪量の増加率の関係をまとめた。熱処理温度が高く、熱処理時間が長いほど飽和磁歪量は増加する傾向にあるが、高すぎると、液相が現れ割れてしまう。従って、熱処理温度は、高くても 1173K が適当であることが明らかとなった。

図 5 は as-grown 結晶の磁歪曲線を示してい

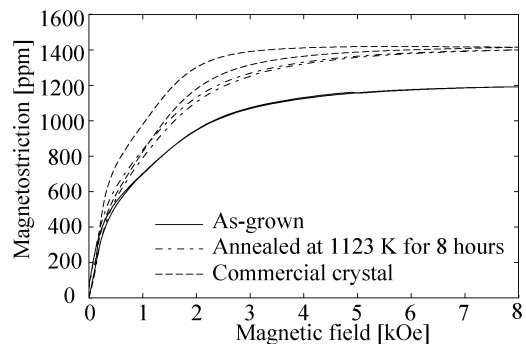


図 4 $Fe_{1.9}Tb_{0.27}Dy_{0.73}$ 結晶の磁歪曲線.

る. Zrが多くなるほど飽和磁歪量が増加する傾向がみられる. これは, 図2でも示したように, Zr添加により $\text{Fe}_3(\text{Tb,Dy})_1$ 相が減少するためと考えられる. また, $(\text{Fe}_{1.9}\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73})_{0.93}\text{Zr}_{0.07}$ 結晶では, 著しく飽和磁歪量が減少しているが, これは, 多結晶化してしまったことが原因と考えられる.

表 1 飽和磁歪変化量.

time(h)	1073K	1123K	1173K	1223K
2	1.03	1.12	1.21	break
8	1.05	1.18	break	break
24	1.06	1.18	break	break

図6は, $(\text{Fe}_{1.9}\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73})_{0.975}\text{Zr}_{0.025}$ 結晶を1173 Kで熱処理した試料の磁歪曲線を示している. 飽和磁歪量は1900ppmにも達し, 市販材の1000ppm前後の飽和磁歪量と比較して, 2倍近い飽和磁歪量が得られることが明らかとなった.

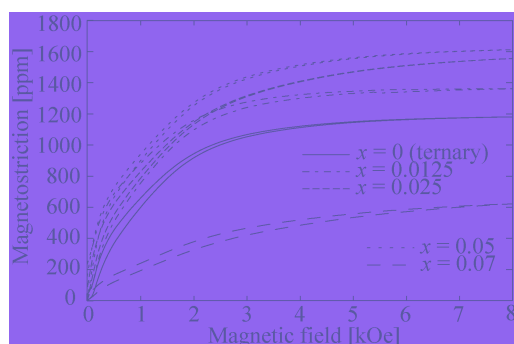


図5 $(\text{Fe}_{1.9}\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73})_{1-x}\text{Zr}_x$ as-grown 結晶の磁歪曲線.

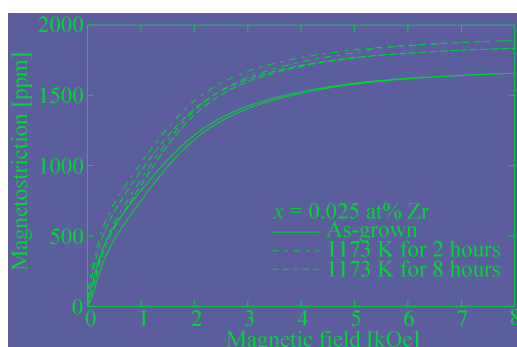


図6 $(\text{Fe}_{1.9}\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73})_{0.975}\text{Zr}_{0.025}$ 結晶の磁歪曲線.

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 K. Oikawa, T. Shoji and K. Anzai, “Effect of Zr addition on magnetostriction of Tb-Dy-Fe Alloys Prepared by Micro-Pulling-Down Method”, Mater. Sci. Forum, 783-786(2014), 2497-2502.
10.4028/www.scientific.net/MSF.7830786.2497
査読有

[学会発表] (計 1件)

- ① K. Oikawa, T. Shoji and K. Anzai, “Effect of Zr addition on magnetostriction of Tb-Dy-Fe Alloys Prepared by Micro-Pulling-Down Method”, THERMEC 2013, 2013年12月6日, Las Vegas, USA.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

及川 勝成 (OIKAWA, KATSUNARI)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：70356608