研 究

La(Fe-Si)₁₃ 超急凝固合金からの NaZn₁₃ 型化合物生成と磁気熱量効果

広沢 哲, 富澤 浩之, 戸次 克典

(株)NEOMAX, 技術開発本部磁性材料研究所, 〒618-0013 大阪府三島郡島本町江川 2-15-17.

Formation of NaZn₁₃-type Compound from Rapidly Solidified La(Fe-Si)₁₃ Alloys and their Magnetocaloric Effect

Satoshi Hirosawa, Hiroyuki Tomizawa and Katsunori Bekki

Research and Development Division, NEOMAX Co., Ltd., 2-15-17 Egawa, Shimamoto-cho, Mishima-gun, Osaka 618-0013, Japan.

Received August 4, 2006

SYNOPSIS

La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃ alloys with the NaZn₁₃-type structure were prepared from rapidly solidified ribbons via a short annealing treatment. The rapid solidification process was realized by using a laboratory scale melt-spinning apparatus and a large strip-casting facility. The rapidly solidified ribbons contained a large amount of the NaZn₁₃-type phase together with an α -(Fe-Si) phase and a La-rich phase. The finely dispersed α -(Fe-Si) and La-rich phases readily combine to form the NaZn₁₃-type phase upon a short-time annealing. The magnetic part of the entropy change near the Curie temperature at about 190 K was estimated from magnetization vs. temperature measurements to be about -20 J/K/kg for a field change between zero and one T. The process developed in this work may be applied to a mass production of thin slabs of La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃ alloys of thickness around 100 μ m as the starting material for production of coarse powder of hydrogenated La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃ alloy.

KEY WORDS

rapid solidification, melt-spinning, strip casting, heat treatment, La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃, magnetic refrigeration, magnetocaloric effects

1 緒 言

NaZn₁₃ 型 La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃ 金属間化合物は水素化によりキュリー温度を室温付近に調整し室温近傍の磁気冷凍作業物質として利用できることから, 近年注目を集めている¹⁾. この金属間化合物はSi濃度xがおよそ0.1~0.2の範囲で生成するが, その磁気特性, 例えばキュリー温度はSi濃度に敏感に依存し, 磁気冷凍作業物質に要求されるキュリー温度近傍のシャープで大きな磁気変化を得るには, 化合物の組成を材料内で均一にすることが重要となる. しかしながら, 鑄造した合金に均質化熱処理を施す従来の方法では均質化に長時間を要するという問題があり, この材料の実用化に際しては, 均質な材料を効率良く得るための方法を獲得しておくことが重要である.

NaZn₁₃ 型 La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃ 金属間化合物は液相からコングルエントに生成せず, 凝固組織はSiを固溶した α -Fe dendrite相とその間隙を埋めるLa-rich相とにより構成される不均質な組織となる. 相図²⁾に依れば後者はLaFeSiあるいはLa₅Si₃

と考えられる. このような凝固組織を持つ鑄造合金を1000°C近傍で数日間均質化することにより, 固相反応によりSi濃度の均質なNaZn₁₃型La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃金属間化合物が得られる¹⁾. 原子の拡散距離が時間の平方根に比例することを考えると, 均質化熱処理時間を大幅に短縮するには鑄造組織を微細化することが有効である. 実際, La-Fe-Si合金への超急凝固技術の適用により, 凝固組織を微細化し, 均質なNaZn₁₃型La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃金属間化合物が得られることが既に明らかにされている^{3,4)}.

希土類を含む鉄系合金の凝固組織制御技術は近年の希土類鉄系磁石の発展により, その原料合金製造技術として著しい進歩を見せ, メルトスピニング法, ストリップキャスト法などの急凝固技術が実用化され⁵⁾, La-Fe-Si系合金に対しても大きな障害なしに適用できるものと考えられる. そこで, 本研究では, メルトスピニング法とストリップキャスト法により急凝固したLa(Fe_{1-x}Si_x)₁₃合金の組織を比較し, 均質化熱処理によるLa(Fe_{1-x}Si_x)₁₃金属間化合物の生成過程を調査したので, 報告する.

2 実験方法

超急冷合金はメルトスピニング法とストリップキャスト法により作製した。後者は溶解量 10 kg が可能な設備を使用した。比較用鑄造合金には水冷銅ハース上に溶湯を鑄込んで得た厚み 7~10 mm の合金を使用した。構成相の同定には Cu-K α 線を用いた粉末 X 線回折法を用いた。均質化熱処理は試料約 1 g を Nb 箔で包み真空中で過熱保持する方法に依った。一部の試料は真空加熱炉を用いて 5 kg/バッチで 4 時間の熱処理を施した。組織観察は電解放射走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて行い、一部の試料は FE-SEM に装着したエネルギー分散分光分析装置 (EDS) により構成各相の組成を分析した。磁化温度曲線を試料振動型磁力系 (VSM) を用いてキュリー温度近傍 170 K ~ 210 K の温度範囲で印加磁界 0.1 T ~ 1.0 T の範囲で繰り返し測定し、磁気エントロピー変化量 ΔS_{mag} を下式により算出した。

$$\Delta S_{mag} = - \int_0^H (\partial M / \partial T)_H dH \quad (1)$$

Fig.1 Back scattered electron SEM images of annealed alloys of La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃ obtained with a casting method in (a) as-cast state, and annealed states after (b) 8 hours and (c) 120 hours at 1323 K.

3 実験結果

銅ハース上に鑄込んだ La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃ 合金の組織および均質化熱処理に伴う組織変化を Fig.1 に示す。as-cast の組織 (Fig.1a) は直径約 10 μ m の Fe-rich 部分 (濃い灰色) と La-rich 部分 (白色) のほぼ 2 相組織となっており、1323 K、120 時間の均質化熱処理を経てほぼ単相組織が得られる。

メルトスピニング法によりロール周速度 (V_s) 1.5 m/s と 20 m/s で作製した薄帯試料の断面 FE-SEM 像を Fig.2 に示す。 V_s = 1.5 m/s (Fig.2a) でも約 1 μ m の短軸径を持つ微細組織が得られるが、 V_s = 20 m/s では約 100 nm の微細粒を含む微細組織となる。

V_s = 10 m/s で作製した薄帯を 1 分から 60 分間熱処理した後の粉末 X 線回折パターンを Fig.3 に示す。as-spun 組織にも丸印で示した NaZn₁₃ 型 La(Fe, Si)₁₃ 化合物の回折パターンが見られ、超急凝固過程でも目的相が生成することがわかるが、黒丸印で示した位置に α -(Fe, Si) の回折ピークも見られる。後者は 1 min の短時間熱処理でその強度が大幅に減少し、超急冷薄帯ではごく短時間の均質化熱処理により La(Fe, Si)₁₃ 化合物相が得られた。 V_s = 10 m/s で作製した厚み約 30 μ m の薄帯の as-spun 組織と 1323 K、5 分間の均質化熱処理後の組織を Fig.4 に示す。 V_s = 10 m/s では 20 m/s と比較して結晶粒径が多少大きく数百 nm に達するが、全体的に均質な微細組織が得られており、5 分間という短時間でほぼ単相組織に到達することが分かる。

ストリップキャスト法で得られる冷却速度はメルトスピニング法と比較すると約一桁ないし二桁低い。冷却速度を高めるためには鑄片板厚を薄くすることが有効であると考えられ

Fig.2 FE-SEM images of as-spun La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃ alloys obtained with V_s = 1.5 m/s (a) and 20 m/s (b).

る. Fig.5に铸片厚みを約100 μm に薄板化した $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ ストリップキャスト铸片の断面写真を示す. 写真の左側が冷却ロール側である. as-cast状態 (Fig.5a) ではロール側の組織が自由面側の組織に比較して微細であり, 厚み方向に渡ってロール側から自由面側に向かって急冷凝固時の冷却速度が遅くなっていると考えられる. Fig.5 (b)およびFig.5 (c)に1273 Kおよび1323 Kで4時間熱処理した後の铸片断面組織をそれぞれ

示す. この熱処理は約5 kgの合金を真空熱処理設備を用いて行った. Table 1にそれぞれの試料に見られた生成相のFE-SEM/EDSによる定点分析の結果を示す.

Fig.3 Powder XRD patterns of $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ alloys obtained with $V_s = 10 \text{ m/s}$ before (as-spun) and after annealing at 1323 K.

Fig.4 FE-SEM images of $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ alloys obtained with $V_s = 10 \text{ m/s}$ before (as-spun: (a)) and after annealing at 1323 K for 5 min (b).

Fig.5 Cross-sectional SEM images of $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ strip-cast alloys with thickness of about 100 μm in the as-cast state (a), and after annealing at 1273 K (b) and 1323 K (c) for 4 hours.

Table 1 Composition of phases observed in strip-cast and annealed alloys whose microstructures are shown in Fig. 5.

specimen			composition (wt%)		
Symbol	description		Fe	Si	La
(a)	as-cast	dark grey	94.4	2.2	3.4
		white	38.0	10.2	51.8
(b)	1273K – 4h	grey	76.9	5.3	17.8
		dark grey	96.5	1.5	2.0
		white	33.8	11.7	54.5
(c)	1323K – 4h	grey	77.2	5.0	17.7
		dark grey	97.2	1.2	1.6
		white	32.3	11.6	56.0

Fig.6 Temperature dependence of magnetization of La(Fe_{0.89}Si_{0.11})₁₃ strip-cast alloy annealed at 1323 K for 4 hours under various magnetic fields upon heating.

1273 K, 4 時間の熱処理後の組織は微細組織の冷却ロール側がほぼ均質化されているが組織が粗大な自由面側では均質化が不十分である。1323 K, 4 時間の熱処理では均質化された La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃ 化合物 (Fig.5 ではグレイに見える) が得られている。

Fig.6 にストリップキャスト法で得た合金薄帯約 1 グラムを 1323 K で 1 時間均質化熱処理した La(Fe_{0.89}Si_{0.11})₁₃ 化合物の磁化の昇温過程における温度依存性を 0.1 T から 1 T の種々の磁界下で測定した結果を示す。キュリー温度 (約 191 K) 近傍でシャープな強磁性から常磁性への転移が観察される。Fig.7 に (1) 式を用いて磁気エントロピー変化を評価した結果を示す。Nd-Fe-B 系永久磁石を用いた磁気回路でも容易に達成可能な 0 T-1 T の磁界変化により、約 -23 J/K/kg の磁気エントロピー変化が得られた。この値は casting 合金を長期間熱処理して得られたバルク材料の測定結果¹⁾と同程度であり、ストリップキャストのような比較的緩慢な冷却速度の急凝固方式を用いても、比較的単時間の均質加熱処理で効率よく優れた熱磁気効果を示す薄板断片状の La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃ 化合物が得られることが確認された。

4 考 察

超急凝固法により組織を微細化して NaZn₁₃ 型 La(Fe,Si)₁₃ 化合物を短時間の均質化熱処理で調整することを目的としてメルトスピニング法のロール周速度 (V_s) により冷却速度を変化させて試料を作製し、凝固組織と熱処理による組織変化を調べ、 V_s が 10 m/s の La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃ メルトスパン合金試料は数分間の熱処理によりほぼ均質化できることがわかった。メルトスピニング法で $V_s = 10$ m/s の時に得られる冷却速度は、本実験と同じ装置で Nd₄₅Fe₇₇B_{18.5} ナノコンポジット磁石合金を超急凝固し非晶質合金を作製した場合には、約 4×10^5 K/s であった⁹⁾。La-Fe-Si 合金では非晶質相が得られず $V_s = 20$ m/s でも結晶相となるため、凝固 (結晶化) 潜熱放出の結果、同じロール周速度で得られる冷却速度はこれよりもやや遅いと考

Fig.7 Temperature dependence of magnetic entropy change of La(Fe_{0.89}Si_{0.11})₁₃ strip-cast alloy annealed at 1323 K for 4 hours estimated from the temperature dependence of magnetization shown in Fig. 5 by using Eq. (1).

えられる。

Nd-Fe-B-Ti-C 系ナノコンポジット磁石⁶⁾などの製造に使用される最近のストリップキャスト設備では 10^5 K/s オーダーの冷却速度が実現されていると考えられ、本実験では La(Fe,Si)₁₃ 合金の超急凝固にストリップキャスト法も適用した。ストリップキャスト法で作製した厚み約 100 μ m の合金は冷却ロール側では微細な急凝固組織が得られたが、自由面側はやや粗大な組織となった。この組織の板厚方向の遷移は結晶化潜熱の影響と考えられる。その結果、均質化にはメルトスピニング法で得た厚み約 30 μ m の薄帯試料と比較してやや長時間を要するが、数時間の均質化で本化合物に期待される約 -20 J/K/kg の磁気エントロピー変化を示す材料が得られたことは、本材料の実用化にとって有意義であると考えられる。また、本系材料は水素化後、粗粒にして水などの熱交換流体が通過できる形態 (ベッド) で用いられると想定されるため⁷⁾、合金の板厚はむやみに小さいよりも合金粒子径程度の厚みを持つことが好ましいと考えられる。この点でもストリップキャスト法で板厚 100 μ m 程度の鋳片を得る方法は重要性を持つと考えられる。

As-cast 合金自由面側の Fe リッチな部分は FE-SEM/EDS 分析によると Si を約 4 at% 固溶した α -(Fe-Si) であると考えられる (Table 1)。白い La リッチ部分は LaFe₂Si 比に近いが、相図²⁾にはそのような相は報告されていない。この組成の相は熱処理後の試料にも La リッチ相として存在する。この相の構造等の詳細は今後の課題である。

5 結 言

メルトスピニング法およびストリップキャスト法により La(Fe,Si)₁₃ 組成の合金を超急凝固することにより凝固組織を微細化することにより、磁気冷凍作業物質として注目される NaZn₁₃ 型 La(Fe,Si)₁₃ 化合物を短時間の均質加熱処理により調整でき、本化合物に対して 0 T から 1 T の磁界変化において期待される約 -20 J/K/kg の磁気エントロピー変化が得られる

ことを確認した。水素化後, 粗粉にしてベッド材に加工し, 熱交換流体を通過させるという使用方法を想定すると, ストリップキャスト法により短時間の均質加熱処理で板厚 $100\mu\text{m}$ 程度の薄板状 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 化合物を得るという作製方法は実用的観点から好ましいと考えられる。

謝 辞

本研究初期段階における木暮亮介氏の寄与に対し謝意を表する。

文 献

- 1) A.Fujita, S.Fujidera, Y.Hasegawa and K.Fukamichi: "Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides", *Phys. Rev. B*, **67**(2003)104416.
- 2) P.Rogl: "Phase equilibria in ternary and higher order systems with rare earth elements and boron", *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K.A.Gschneidner, Jr. and

L.Eyring, Elsevier Science Publishers B. V., (1984)1-264.

- 3) R.Kogure, H.Kanekiyo, T.Nishiuchi and S.Hirosawa: U. S. Patent, No. 10/642276.
- 4) O.Gutfleisch, A.Yan and K.-H Müller: "Large magnetocaloric effect in melt-spun $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ", *J. Appl. Phys.*, **97**(2005) 10M305.
- 5) S.Hirosawa, Y.Shigemoto, T.Miyoshi and H.Kanekiyo: "Direct formation of $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocomposite permanent magnets in rapid solidification", *Scripta Mater.*, **48**(2003)839-844.
- 6) S.Hirosawa, H.Kanekiyo and T.Miyoshi: "Development of Nanocomposite Permanent Magnets with High-Coercivity Based on Studies of Nanocrystalline Formation and Magnetic Properties of $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Systems", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **52**(2005)182-186.
- 7) K.A.Gschneidner, Jr., V.K.Pecharsky and A.O.Tsokol: "Recent developments in magnetocaloric materials", *Rep. Prog. Phys.*, **68**(2005)1479-1539.