Unidirectional solidification of Tb-Fe giant magnetostrictive alloys under microgravity conditions

微小重力環境下での Tb-Fe 超磁歪合金の一方向凝固

Shinya KANO, Yuuichi HASHIMOTO, Yoshimasa TAKEDA, Kazuyoshi ISHIDA and Yoshihito MATSUMURA

Department of Applied Physics, Tokai University

1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292, Japan

TEL:x81-463-58-1211(EX.4909) FAX:x81-463-58-9461 e-mail:ncc1701d@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

Toshiro KUJI

School of High Technology for Human Welfare TOKAI University

317 Nishino, Numazu-city, Shizuoka 410-0395, JAPAN

TEL:x81-55-968-1211(EX2302) FAX:x81-55-968-1155 e-mail:tkuji@wing.ncc.u-tokai.ac.jp

(Received 31, January 2003 Accepted 7, May 2003)

TbFe₂ grain alignment in Tb-Fe alloys solidification under microgravity (μ G) and terrestrial gravity (1G) was investigated. The microgravity was obtained by free fall in drop tower facility at the Japan Microgravity Center (JAMIC). TbFe_{1.83} alloy of 1 gram was prepared for unidirectional solidification under microgravity environment. The samples were melted just before drop and solidified by contact chill against a sample under the microgravity during dropping. The microstructure of μ G sample was columnar and TbFe₂ grains were strongly aligned along the thermal gradient. In 1G sample, the aligned microstructure was not obtained. The alloy composition was measured by EDX. The TbFe₃ phase was observed in 1G sample, and no TbFe₃ phase was observed in μ G sample, caused by reduction of thermal convection in microgravity environment. In μ G sample, the (111) orientation of TbFe₂ grains was obtained. The magnetostriction in parallel direction to the thermal gradient was larger than those in perpendicular direction in μ G and 1G sample. The magnetostriction of μ G sample in parallel direction to the thermal gradient was larger than that for 1G sample caused by microstructure.

Keywords : Giant magnetostrictive material, TbFe₂, microgravity, unidirectional solidification, microstructure

I. INTRODUCTION

TbFe₂, SmFe₂ や Terfenol-D といった超磁歪合金は、室温で大きな磁歪量を示すことから応用に向けて広く研究されている。^{1,2} 現在これらの超磁歪合金は、ソナーやトルクセンサなどに応用されているが広く応用されていない。しかし最大磁歪量や磁歪感受率などの磁歪特性が向上すれば精密機械制御やマイクロマシンのアクチュエータなどの電気-機械エネルギー変換分野に広く応用が期待される。TbFe₂ の結晶構造はラーベス構造であり、磁場を<111>に印加したときに最大の磁歪量を示す。そのため、磁歪量向上には結晶の向きを揃えることが重要になる。一般に結晶の向きを揃えるためにブリッジマン法、チョクラルスキー法やゾーンメルティン

グ法などが用いられるが、時間と手間がかかる。³⁻¹² また、TbFe₂ は包晶反応を経て凝固するので、凝固時に TbFe₃、TbFe₂、Tb の 3 相に分離し均一な組織を得ることが難しい。

ところで、最近、微小重力環境が材料工学の分野で注目されている。微小重力環境下では熱対流が抑制される。そのため温度勾配が地上重力よりも乱れにくいことが期待できる。そのため、凝固途中の組織が対流の影響を受け難く、地上で行なう一方向凝固よりも方向の揃った組織が得られる可能性がある。また、微小重力環境下では大きな過冷却が期待できる。包晶反応温度以下の過冷却状態から凝固を開始できれば包晶反応を起こさずに凝固させることが期待できる。そこで、本研究では微小

重力環境下で超磁歪合金の一方方向凝固を試み、地上重力下で同様にして作製したものととの差異を比較する。

II. EXPERIMENTAL

微小重力環境下での実験は閑地下無重力実験センター(JAMIC)で行った。一方方向凝固実験装置を落下カプセルに搭載し 490 m 自由落下させた。これにより 10 秒間 10^{-4} G の微小重力環境を得た。試料は、アーク溶解炉で作製した $\text{TbFe}_{1.83}$ 合金を、一辺 5 mm 角に切り出し質量を 1 g に揃えて使用した。試料組成は、加熱中の酸化によって Tb が減少するため、あらかじめ Tb リッチにしたものを用いた。試料表面は #2000 の耐水研磨紙で研磨し酸化膜を除去した。Figure 1 に一方方向凝固装置の模式図を示す。装置内をロータリーポンプとターボ分子ポンプで 1.0×10^{-3} Pa 以下まで真空排気し、0.12 MPa の Ar 雰囲気中に置換した。実験中は Ar ガスを 20 sccm で流しつづけることにより、装置内に不純ガスが混入することを防いだ。また、真空排気中に試料を 500°C 以下まで予加熱し脱ガスを行った。試料温度は赤外放射温度計で計測した。試料はゴールドイメージ炉を用いて 1350°C まで加熱し、完全に融解したことを確認してから落下カプセルを落下させた。一方方向凝固は、試料の上部から銅製の冷却チルを接触させて行った。冷却チルの接触は、落下時の微細な振動を避けるためカプセル落下の 2 秒後以降に行った。試料は BN ブロック上の皿状石英るつぽに乗せた。これにより試料下部からの熱の放出を抑え、熱流が試料の下部から上部へと一方方向に向くことが期待できる。

金属組織は光学顕微鏡と走査電子顕微鏡(SEM)で観察した。組成分析はエネルギー分散型 X 線分光法(EDX)を用いた。結晶構造は X 線回折法(XRD)を用いて同定した。磁歪量はストレインゲージ法を用いて測定した。保磁力は試料振動型磁力計を用いて測定した。なお、熱勾配に対する各測定方向の関係を Fig.2 に示す。

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3 は μG 試料と 1G 試料の熱勾配に平行な断面の反射電子像である。 μG 試料は灰色と白の 2 相に、1G 試料は暗い灰色と灰色と白の 3 相に別れているのが確認できた。各相を EDX で調べたところ μG 試料は Tb 相と TbFe_2 相の 2 相に、1G 試料は Tb 相、 TbFe_2 相と TbFe_3 相の 3 相に分かれているのがわかった。Hansen らはマクロ偏析が熱対流によって甚だしくなることを報告している。¹³ μG 環境では 1G 環境に比べて熱対流が格段に減少するため、偏析が少なく TbFe_3 相がなかったと考えられる。 μG 試料には熱勾配に沿った柱状組織があった。この柱状組織は試料の厚み全部に渡っていて、個々の結晶粒の太さも 20~30 μm でほぼ一定であった。また、柱状組織の方向のばらつきは 3° 以内で非常によく揃っていた。Bonino ら³ は一方方向凝固で作製した $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ 合金の組織のばらつきが 12° 以内であったことを報告してい

る。対して 1G 試料の組織は、全体的には熱勾配に沿っているが平行に揃っておらず、チル接触面から放射状に伸びていた。また、組織の結晶粒の太さは、試料上部(チル接触面側)では数 μm で試料下部(石英るつぽ側)では 30~50 μm と徐々に太くなっていた。これは、試料上部は冷却チルが接触したときに急冷されて凝固速度が速く、

Fig.1. Schematic diagram of the unidirectional solidification apparatus.

Fig.2. Schematic diagram of measurements directions.

試料下部に向かうにつれて凝固潜熱によって凝固速度が遅くなっていったためだと考えられる。

Figure 4 に各断面のμG 試料と 1G 試料の X 線回折パターンを示す。どちらの試料にも TbFe_2 と TbO_x の回折ピークが見られたが、 TbFe_3 のピークは 1G 試料にのみ見られ

た。μG 試料の熱勾配に垂直な断面と平行な断面を比較すると、垂直な断面には TbFe_2 の(222)と(333)のピークが見られた。この結果からμG 試料の熱勾配に沿った柱状組織は(111)に向いていると考えられる。1G 試料では、熱勾配に平行な断面の(224)ピークは垂直な断面よりも

Fig. 3: Backscattering electron image of μG sample and 1G sample in parallel to the gradient of thermal flow.

Fig.4. X-ray diffraction patterns of mG sample and 1G sample in parallel and perpendicular plane to the thermal gradient.

大きかった。(224)と(111)の面間角は 90° である。このことより、1G 試料は熱勾配に(111)がそれほど向いていないと考えられる。Verhoven らと Clark らは TbDyFe 合

Fig.5. Magnetostriction characteristics of μ G sample and 1G sample in parallel direction and perpendicular direction to the thermal gradient.

金の優先成長方向は $\langle 112 \rangle$ であり、板状のデンドライト組織をとることを報告している。^{9,11} XRD の結果は過去の研究と良い一致を示している。^{8,10}

Figure 5 は μ G 試料と 1G 試料の熱勾配方向と垂直な方向の磁歪量を示している。どちらの試料も熱勾配方向の磁歪量が垂直な方向の磁歪量よりも大きい。XRD の測定結果から、 μ G 試料の熱勾配に良く揃った柱状組織は (111) に向いていて、1G 試料の緩く熱勾配に揃った組織も (111) に向いていることがわかっていて。どちらの試料も熱勾配に (111) が向いているためだと考えられる。また、測定方向による磁歪量の差は μ G 試料の方が 1G 試料よりも大きい。これは μ G 試料の熱勾配に良く揃っている柱状組織が $\langle 111 \rangle$ に向いているために、磁歪の異方性が 1G 試料よりも大きいためだと考えられる。また、組織の揃った部分だけを切り出した他の試料は 8 kOe 印加時に 1700 ppm の磁歪量を示した。

Table 1 は μ G 試料と 1G 試料の熱勾配に平行な方向と垂直な方向の保磁力を示している。 μ G 試料の保磁力はどの測定方向でも 1G 試料の保磁力よりも小さかった。

これは μ G 試料には TbFe_3 相が存在しないためだと考えられる。また、 μ G 試料も 1G 試料も熱勾配方向の保磁力が他の 2 方向よりも小さい事がわかった。これは熱勾配に揃った組織の結晶磁気異方性のためだと考えられる。

Table 1. The coercivity of μ G sample and 1G sample in parallel direction and perpendicular direction to the thermal gradient.

Measurements direction	Coercivity / Oe	
	1G	μ G
Parallel	283	190
Perpendicular 1	356	198
Perpendicular 2	350	202

IV. CONCLUSION

微小重力環境下での $\text{TbFe}_{1.83}$ 合金の一方方向凝固を行った。 μ G 試料の金属組織は熱勾配に良く揃った柱状構造であった。1G 試料の金属組織は熱勾配にあまり揃っていない柱状構造が見られた。一般に微小重力環境下では熱対流が抑制される。これにより融液の運動が抑制され、また熱勾配の乱れが減少したと考えられる。 μ G 試料は 1G 試料よりも熱勾配の乱れが小さく、凝固時の金属組織の成長が一定だったので熱勾配に良く揃った組織ができたと考えられる。 μ G 試料と 1G 試料の金属組織を EDX で調べたところ、 μ G 試料の柱状組織には TbFe_3 相がないことがわかった。XRD で結晶方位を調べたところ μ G 試料の熱勾配に揃った柱状組織は (111) に向いていることがわかった。 μ G 試料と 1G 試料の磁歪量を測定したところ、どちらの試料も熱勾配方向の磁歪量が大きかった。これは、組織が熱勾配に沿っているためだと考えられる。また測定方向の違いによる磁歪量の差は μ G 試料の方が大きかった。 μ G 試料の柱状組織が熱勾配に良く揃っていて、結晶粒が $\langle 111 \rangle$ を向いているためだと考えられる。保磁力は μ G 試料の方が 1G 試料よりもどの測定方向においても小さかった。これは μ G 試料には TbFe_3 相が存在しないためだと考えられる。また、どちらの試料も熱勾配方向の保磁力は他の方向に比べて小さかった。これは、熱勾配に沿った組織の結晶磁気異方性のためだと考えられる。

ACKNOWLEDGMENTS

この研究は(財)宇宙環境利用推進センター(JSUP), (財)新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)“高性能磁性材料創製技術の研究開発”および東海大学未来科学技術共同研究センター“エコテクノロジープロジェクト”において遂行されたものである。また、研究に多大な支援をして頂いた(独)産業技術総合研究所奥谷猛博士、皆川秀紀博士、JSUP 鎌田恵司氏(現 ㈱セテック)、東海大学竹内光明氏に感謝心よりします。

REFERENCES

¹ A.E. Clark, Magnetostrictive rare earth- Fe_2 compounds, in *Ferromagnetic Materials Vol. 1*, (North-Holland Publishing Company, 1980), pp. 531-581.

- ² J.P. Teter, O.D. McMasters and A.E. Clark, *J. Appl. Phys.* 61(8), pp. 3787-3789, (1987).
- ³ O. Bonino, P. De. Rango, and R. Tournier, *J. of Magn. Magn. Mater.*, 212, pp. 225-230, (2000).
- ⁴ Y.J. Bi, J.S. Abell, and A.M.H. Hwang, *J. of Magn. Magn. Mater.*, 99, pp. 159-166, (1991).
- ⁵ Wu. Mei, T. Umeda, S. Zhou, and R. Wang, *J. of Alloys and Compounds*, 224, pp. 76-80, (1995).
- ⁶ Wu. Mei, T. Okane, T. Umeda, and S. Zhou, *J. of Alloys and Compounds*, 248, pp. 151-158, (1997).
- ⁷ Wu. Mei, M. Yoshizumi, T. Okane, and T. Umeda, *J. of Alloys and Compounds*, 258, pp. 34-38, (1997).
- ⁸ O.D. McMasters, J.D. Verhoeven, and E.D. Gibson, *J. of Magn. Magn. Mater.* 54-57, pp. 849-850, (1986).
- ⁹ J.D. Verhoeven, E.D. Gibson, O.D. McMasters, and H.H. Baker, *Metall. Trans. A* 18A, pp. 223-231, (1987).
- ¹⁰ J.D. Verhoeven, E.D. Gibson, O.D. McMasters, and J.E. Ostenson, *Metall. Trans. A* 21A, pp. 2249-2255, (1990).
- ¹¹ A.E. Clark, J.D. Verhoven, O.D. McMasters, and E.D. Gibson, *IEEE Trans. on Magn.* 22, pp. 973-975, (1986).
- ¹² W. Je. Park, J. Chul. Kim, B. June. Ye, and Z. Hyoungh. Lee, *J. of Crystal Growth*, 212, pp. 283-290, (2000).
- ¹³ G. Hansen, A. Hellawell, S.Z. Lu, and R.S. Steube, *Metall. and Mater. Trans. A*, 27A, pp. 569-581, (1996).

SAS Award (Prize of Innovation) was given to this paper presented as Poster Presentation at the 2002 SAS Intelligent Symposium.