

# 磁場中での凝固および冷却による超磁歪合金の結晶配向制御

## The control of crystal preferred orientation of giant magnetostriction alloy by solidification and cooling under high magnetic field

東北大・金研 横山 雅紀, 松本 實, 高橋 弘紀

M. Yokoyama, M. Matsumoto and K. Takahashi

Institute for Materials Research, Tohoku University

### 1. 緒言

Clark らは  $100 \times 10^{-6}$  の磁歪をもつ Galfenol (Fe-Ga 合金)[1]を開発した。磁歪材料として知られ大きな磁歪量が利用できる Terfenol-D(Fe-Tb-Dy 合金)[2]とは違い、Galfenol は不規則 bcc 構造にて磁歪を発現するため、機械的性質に優れ容易に塑性加工が可能である[1]。また軟磁性材料であるため磁場応答性が良いことや、原料コストの面でも安価であることから、Terfenol-D の代替材料として有望であると考えられる。また Permendur(Fe-Co-V)は高飽和磁束密度有する軟磁性材料として知られており、ある程度の磁歪量を有している。

このような多結晶合金による磁歪現象は反面、磁歪自体の異方性が大きく、その材料組織に強く依存する。そのため実用化への展望を見据えた場合、結晶配向の制御や磁歪量の増大等の調査が必須となる。

一方、 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ 系合金[3]は特異な磁気-温度変化を示し、強磁性形状記憶合金として知られている。母相はホイスラー型の結晶構造である。この母相はマルテンサイト変態により正方晶へと変化する。非化学量論  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ ,  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ においてxの増加とともにマルテンサイトおよび逆変態温度( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ および $A_f$ )は上昇し、キュリー温度は低下する[4]。 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ の変態温度に関する熱分析による研究はいくつか行われている[5]。

我々は上述した磁歪合金を用いた応用展開の一つとして、逆磁歪現象を用いた車載用トルクセンサの開発を試みている。本提案方式は単純構造であり、外部からの送電・励磁磁化機構なしでトルクを検出でき、なおかつ低コストでの量産の可能性がある。本方式に求められる特徴としては力学的過酷環境下での実装を可能とする強度とともに逆磁歪現象を発現させるのに必要な大きな磁歪量、高いトルクセンサ感度などが挙げられる。

これまで Fe-Ga-Al-Zr-C, Fe-Co-V 磁歪材料を金型铸造プロセスにより作製してきた。その結果、Fe-Co-V 磁歪材料において 1.0G/Nm 以上のトルクセンサ感度、平板材での引張強度が約 450MPa を示し車載用操舵部(ステアリング)への適用可能性を示してきた。しかし転舵部(車輪・ブレーキ部)への導入を想定した場合には、このトルクセンサ感度とともに 800MPa 以上の強度が必要であり、機械的特性の向上が課題であった。

そこで今回、磁歪式トルクセンサのさらなる特性向上と影響因子の調査を試み、急冷遠心铸造法により作製した磁歪合金への磁場中熱処理による結晶・磁気制御による磁気特性の向上を試みる。本報告では、その前段階である急冷遠心铸造法により作製した磁歪合金の各種特性評価とそれを用いたトルクセンサ感度について評価し、組織や結晶配向との関係性について考察することとする。

上述する研究題目と共に、磁場中熱処理による合金への磁気特性の影響の調査を行った。 $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ において磁場中熱処理により相変態および磁気特性がどのように変化するかを変態温度を

測定することにより明らかにすることである。

### 2. 実験方法

高周波溶解で作製した  $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{49}\text{V}_2$ (at%)を用いて、急冷遠心铸造法に供しリング形状試料とした。急冷遠心铸造の条件は铸型回転数 3000rpm であり推定遠心力は 80G である。その後外径 $\phi$ 14.2mm, 内径 $\phi$ 12.6mm, 高さ 13mm のリングに加工し、熱処理条件の異なる試料を作製した。熱処理条件はそれぞれ未熱処理材, 650°Cで3時間保持後炉冷, 850°Cで3時間保持後炉冷という3つの条件である。

材料特性評価では、結晶構造解析は X 線回折法(XRD)を用いた。磁歪測定は歪ゲージ法、保磁力測定は B-H ループトレーサー、トルク検出感度は磁歪式トルクセンサ評価システム、強度は  $3 \times 2 \times 20\text{mm}$  の試験片を作製し、3点曲げ試験にて評価を行った。組織観察は観察面をバフ研磨し、その後 10%ナイタル溶液でエッチングした試料を用いた。

$\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ の多結晶試料はアーク熔解法により作製した。試料の秤量組成は  $x = 0, 0.1$ および $0.16$ であった。試料均一化のため熱処理を行った。磁場中熱処理は無冷媒超伝導マグネット 10T100-CMS (最高磁場 10 T)を用いて行った。実験装置の最高加熱温度を考慮し、1,000°C以下の温度でアルゴン雰囲気により試料を加熱した。相変態温度およびキュリー温度は示差走査熱量計(DSC)により決定した。温度変化による変態に伴う熱の出入りの曲線の変曲点を内挿法によって求め、変態温度とした。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 結晶構造解析

X 線回折のピーク強度と角度から格子定数を求めた。急冷遠心铸造材の格子定数は  $a=0.28552 \sim 0.28576\text{nm}$ 、金型铸造材の格子定数は  $a=0.28641\text{nm}$  となりいずれも A2 相のみの単相構造と同定した。

#### 3.2 組織観察

Fig.1 にレーザー顕微鏡による組織観察画像を示す。Fig.1(a)に示す急冷遠心铸造材の組織では微細粒が確認されたが部分的には粗大粒もあり全体的に不均一な組織であった。Fig.1(b)に示す金型铸造材の結晶では冷却勾配方向に沿って並んだ柱状晶が確認された。粒径はほぼ均一であると考えられる。

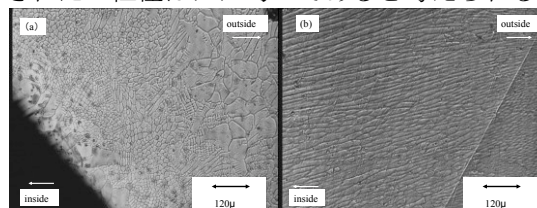


Fig.1 Cross section images of  $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{49}\text{V}_2$  as-casted samples by laser microscope. (a)Centrifugal casting, (b)Die-casting

#### 3.3 磁歪, 保磁力測定

磁歪, 保磁力測定の結果から、急冷遠心铸造で作製した未熱処理材の磁歪量は 60ppm であった。その後 650°C, 850°Cの熱処理を施した試料の磁歪量はそれぞれ 71ppm, 74ppm となった。これは熱処

理によって急冷により結晶内部に生じた内部応力が除去されたためであると考えられる。金型鑄造材の磁歪量は 70ppm である。

急冷遠心鑄造で作製した未熱処理材の保磁力  $H_c$  は 15.20e と金型鑄造材の 9.00e に比べて高い値を示した。一般的に保磁力  $H_c$  は結晶粒径や内部応力によるピンニング効果に影響される[6]。このことから急冷遠心鑄造材は前節 3.2 で述べたように結晶粒径が微細化したことと、金型鑄造材と異なり遠心力がかかるため生じる内部応力が大きくなったことなどが高い保磁力  $H_c$  を示した要因だと考えられる。また遠心鑄造材に 650°C, 850°C の熱処理を行った結果、それぞれ 8.70e, 4.30e となり熱処理温度の上昇に伴い保磁力  $H_c$  は低下した。これは熱処理により急冷遠心鑄造の際に生じた加工歪等の内部応力が除去されたためであると考えられる。

### 3.4 トルク検出感度測定

トルク検出感度測定の結果においてトルク検出感度はリングの両端で測定した。急冷遠心鑄造で作製した未熱処理材の平均トルク検出感度は 0.549G/Nm と金型鑄造材のトルク検出感度 1.0G/Nm に比べ低い値であった。また 650°C, 850°C の熱処理後にはそれぞれ 0.987G/Nm, 0.940G/Nm となり金型鑄造材に近い値となったが、リング両端でトルク検出感度に違いが生じている。これは前節 3.2 で述べた急冷遠心鑄造材は結晶組織が不均一であるということが関係していると思われる。

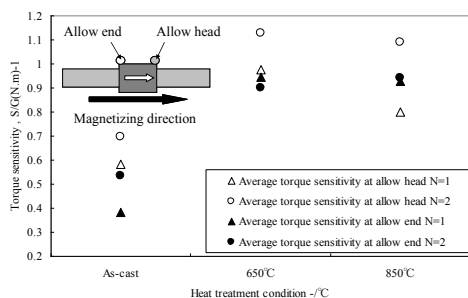


Fig.2 Average torque sensitivity of centrifugal casted  $Fe_{49}Co_{49}V_2$  at both ends of ring.

### 3.5 強度測定

3点曲げ試験の結果から、未熱処理材が 1087MPa と最も高強度であった。しかし 650°C, 850°C と熱処理温度の上昇に伴い 857MPa, 557MPa となり強度が低下した。これは今回施した熱処理が焼鈍であるために急冷時に導入された内部応力が除去され、一部に再結晶粗大化が起こり、強度が低下したと考えられる。

### 3.6 磁場中熱処理

試料の組成分析はEPMAにより行った。試料表面上任意の均等な5点(各直径30 $\mu$ m)のNi, MnおよびGaを分析し、組成をその平均値より決定した。その結果、組成は $Ni_{2.09}Mn_{1.08}Ga$ ,  $Ni_{2.24}Mn_{1.01}Ga$ および $Ni_{2.28}Mn_{0.92}Ga$ であった。以後、試料の組成はEPMA分析結果を用いる。Cu-K $\alpha$ 線を用いたXRDの結果、結晶構造はHeusler型であった。

1000°C・108 ksの熱処理のみを行った場合の変態温度と1000°C・108 ks・10 Tの磁場中熱処理を行った場合の変態温度との差異を調査した。

$Ni_{2.09}Mn_{1.08}Ga$ ,  $Ni_{2.24}Mn_{1.01}Ga$ では $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ および $A_f$ はいずれも磁場中熱処理で数度低下した。

$Ni_{2.28}Mn_{0.92}Ga$ では $A_f$ は上昇したが $M_s$ ,  $M_f$ および $A_s$ は磁場中熱処理で低下した。キュリー温度は $Ni_{2.09}Mn_{1.08}Ga$ ,  $Ni_{2.24}Mn_{1.01}Ga$ および

$Ni_{2.28}Mn_{0.92}Ga$ では磁場中熱処理で 0.9~5.9°C低下した。

このような磁場中熱処理による変態温度の変化はどのような機構を考えればよいかは今後の解決すべき問題である。変態温度のおよぼす熱処理、磁場、熱処理中の磁場印加についての次のような結晶学的研究が必要である。熱処理による析出物の出現、結晶粒増大、結晶配向の変化などの結晶状態の変化、磁場による磁性元素の影響のための結晶状態の変化、熱処理中磁場印加における結晶状態の変化などが考えられる。

## 4. 結言

$Fe_{49}Co_{49}V_2$ を急冷遠心鑄造法により作製し特性を評価したところ以下のことが確認された。

- 1) XRDによる結晶構造解析により $Fe_{49}Co_{49}V_2$ は金型鑄造材、急冷遠心鑄造材ともにA2相のみの単相構造であることが確認された。
- 2) レーザー顕微鏡による組織観察の結果により、急冷遠心鑄造法により作製した未熱処理材の結晶組織には微細な結晶も確認されたが粗大な結晶粒も確認され全体的に不均一な組織であった。
- 3) トルク検出感度測定の結果、急冷遠心鑄造材は熱処理を施すことによってトルク検出感度が上昇した。650°C, 850°Cの熱処理を行った試料の平均トルク検出感度はそれぞれ0.987G/Nm, 0.940G/Nmとなり、鑄造材とほぼ同等になった。
- 4) 3点曲げ試験の結果、未熱処理材が最も強度が高かった。しかしトルク検出感度を向上させるため焼鈍を施したことにより曲げ強度が低下した。
- 5) 超磁歪合金 $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ 多結晶をアーク溶解法で作製し、組成分析・結晶構造解析を行った。
- 6)  $Ni_{2.09}Mn_{1.08}Ga$ ,  $Ni_{2.24}Mn_{1.01}Ga$ および $Ni_{2.28}Mn_{0.92}Ga$ の試料を作製し、磁場(10T)中熱処理(1000°C・108 ks)を行った。マルテンサイト変態温度および逆変態温度とキュリー温度をDSCにより決定した。磁場印加により $Ni_{2.28}Mn_{0.92}Ga$ で $A_f$ が上昇し、変態温度および逆変態温度は低下し、キュリー温度はすべての試料において低下した。

以上のことから金型鑄造材と同等の1.0G/Nm以上のトルク検出感度を得るためには熱処理が不可欠であることが分かった。しかし3点曲げ試験の結果、熱処理温度の上昇に伴い曲げ強度が低下するという傾向を示した。そのためトルク検出感度と機械的強度には相反する関係があることがわかった。トルクセンサ用磁歪リングに適用するにはトルク検出感度と機械的強度の両立が不可欠である。今後の課題として熱処理条件や急冷遠心鑄造法の鑄造条件の最適化を鋭意進めて行く必要がある。

## 5. 参考文献

- [1] A. E. Clark, IEEE Trans. Magn. **36** (2000)3238
- [2] A. E. Clark, Phys. Rev. B, **5** (1972) 3642
- [3] P. J. Webster, Phil. Mag., **B49**, 295-310, 1984
- [4] 松本實, 日本応用磁気学会誌 **22**(3), (1998)115
- [5] J. Marcos, Phys. Rev. **B 66**, 224413, 2002.
- [6] R. H. Yu, J. Appl. Phys., **85** (1999)

## 謝辞

本研究において、変態温度の測定は東北大学工学研究科員沼研究室の示差走査熱量計を使用し、測定には東北大学金属材料研究所 梅津理恵 博士のご協力をいただいた。強磁場実験においては、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センタ 高橋弘紀 博士、渡辺和雄 教授のご指導をいただいた。ここに感謝の意を表します。