

Fe-Pd 合金超磁歪の急冷凝固効果

久保田 健^{1,*} 岡崎 禎子² 古屋 泰文²

¹弘前大学理学研究科

²弘前大学理工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 12 (2001), pp. 1053-1056

© 2001 The Japan Institute of Metals

Effect of Rapid Solidification on Giant Magnetostriction in Fe-Pd Alloy

Takeshi Kubota^{1,*}, Teiko Okazaki² and Yasubumi Furuya²

¹Graduate School of Science, Hirosaki University, Hirosaki 036-8561

²Faculty of Science and Technology, Hirosaki University, Hirosaki 036-8561

Fe-29.6 at%Pd ferromagnetic shape memory alloy (FSMA) ribbons formed by rapidly solidified, melt-spinning methods, is expected to be useful as a new type of material which shows giant magnetostriction as well as a quick response. The giant magnetostriction in the rolling direction, which is caused by movement and re-arrangement of martensite twin boundaries, depends strongly on applied field direction and has a maximum value of 8×10^{-4} when applied magnetic field is normal to the surface. Such a directional dependence is probably caused by fine columnar microstructure formed by rapid solidification methods. To confirm this hypothesis, we analyze magnetostriction, magnetic property and crystal structure of Fe-29.6 at%Pd bulk sample before rapid solidification and compare these properties with those of the ribbon sample.

The results show that (1) strength of bulk magnetostriction is 1/10 of that of the ribbon sample, (2) the coercive force of ribbon sample has strong directional dependency, while the coercive force of bulk sample is isotropic indicating isotropic distribution of twin boundaries, (3) X-ray diffraction of bulk sample shows that the diffraction peaks due to martensite phase with fct structure are weak and those due to bcc structure are strong. From these results, it can be concluded that remarkable anisotropy of giant magnetostriction of ribbon sample is caused by the fine structure formed by the melt-spinning method. It may be possible to apply this method successfully to other FSMA and Ni_2MnGa , which is difficult to manufacture owing to its brittleness.

(Received June 18, 2001; Accepted October 3, 2001)

Keywords: ferromagnetic shape memory alloy, magnetostriction, martensite, rapidly solidification, intelligent materials, iron-palladium alloy

1. 緒 言

新しい観点からの新機能形状記憶合金として磁性形状記憶合金 (FSMA) が発見され以来、磁気アクチュエータ、センサ材料として応答速度の早い、巨大磁歪材料の要望が高まっている。FSMA は、従来の磁壁移動および磁区回転による磁歪と異なり、マルテンサイト双晶界面の移動・発生・再配列によると考えられ、 10^2 倍も大きい磁歪を発現する。FSMA に関するこれまでの研究では、 Ni_2MnGa ¹⁾ および Fe-Pd 合金²⁾ の単結晶において巨大磁歪が発見されている。しかし単結晶材料はデリケートで、かつ製作コストが高いため、実用化には不向きである。他方、多結晶は容易に量産できる材料といえるが、従来の圧延・溶解加工による多結晶材ではよい成果が得られてはいない。近年、Furuya ら³⁾ は電磁浮遊ノズル急冷凝固法により作製した Fe-29.6 at%Pd 多結晶薄帯試料で、(100)集合組織を持つ微細な柱状結晶を形成し、 18×10^{-4} の超磁歪を発現させた。前研究において^{4,5)}、我々は FSMA 急冷凝固多結晶における磁歪発

現機構について調べた。

Fig. 1 に単ロール型急冷凝固法の概念図を示す。同法はロールの回転速度を変化させることで冷却速度を随時選ぶことができ、デンドライト組織からアモルファス組織を擁する試験体まで、作製することができる特長を持つ。この特長を使い現在アクチュエータ材料として一般的な熱弾性型形状記

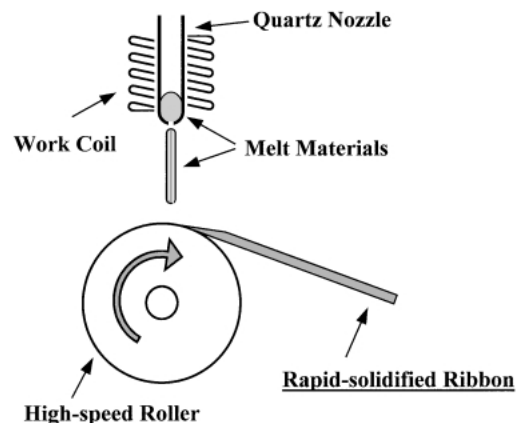


Fig. 1 Schematic diagram of rapid solidification method. Arrows show names of each part.

* 弘前大学大学院生 (Graduate Student, Hirosaki University)

憶合金(TSMA)である Ti-Ni 多結晶を作製するにあたり、大幅な性能の向上化に成功している。ここで、FSMA は双晶の移動・発生・再配列といったひずみ発現時の変態機構が、TSMA の機構に類似していることから、急冷凝固法は FSMA の形成においても有効な手段となり得る。我々は、双ロール型および単ロール型急冷凝固法を用い、薄帯試料を作製した。これら急冷凝固薄帯は著しい異方性を持ち、更に、低温側マルテンサイト相(fct)から高温側オーステナイト相(fcc)への変態温度近傍で 8.1×10^{-4} の巨大磁歪が出現することを確かめた^{4,5)}。この原因は、変態温度近傍で活性化された双晶界面が磁場変化により再配列しやすくなることによる。

本研究の目的は、このような超磁歪の発現が、急冷凝固法により作製された薄帯独自のものなのかを調べることである。この目的を達成するため、我々は、急冷凝固以前のバルク試料の磁歪、磁気特性および構造を評価し、単ロール型急冷凝固薄帯の諸特性と比較する。もし、上述のことが証明されたのなら、現在、単結晶では巨大磁歪が出現するが多結晶では脆くて加工不可能な Ni_2MnGa 等、その他のマルテンサイト双晶をもつ合金にも幅広く適用できる可能性を持つ。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

アーク溶解法により作製された高純度 Fe-29.6 at%Pd 合金インゴットを縦横約 8 mm、厚さ約 1 mm に切り出した。そのバルク試料を石英管に真空封入し、1173 K-0.5 時間の熱処理による再結晶化を施した後、水中焼入れした。その後、試料切断加工時の表面応力層、および熱処理時の酸化層の影響を除去するため試料表面を研磨し、バルク試料とした。更に、Fig. 1 の急冷凝固薄帯試料としては、参考文献^{4,5)}のものと同じ試料を使用した。

2.2 測定方法

バルク試料および薄帯試料の結晶構造は、プレート状のまま X 線回折 $\text{CuK}\alpha_1$ 線を用いて解析された。更に、振動試料型磁力計を用いた M-H ループ測定から磁気特性の解析を、抗磁性ストレイン・ゲージを用い、最大磁場 640 kA/m を印加することにより磁歪を測定した。

3. 結果と考察

3.1 磁化解析と磁歪

Fig. 2 は、1173 K-0.5 時間熱処理後、水中焼入れした Fe-29.6 at%Pd 合金バルク試料(Bulk 試料)の $\theta=0^\circ$ 方向(反磁界: 小)および $\theta=90^\circ$ 方向(反磁界: 大)に対する磁化対磁場ヒステリシス曲線(M-H ループ)を示す。最大印加磁場 400 kA/m における $\theta=0^\circ$ 方向の磁化は $185 \times 10^{-6} \text{ Wb}\cdot\text{m}/\text{kg}$ であり、前回我々が報告した⁴⁾急冷凝固薄帯試料(Ribbon 試料)での RD および $\theta=0^\circ$ 方向の飽和磁化($190 \times 10^{-6} \text{ Wb}\cdot\text{m}/\text{kg}$)とおおよそ一致した。この結果、Bulk 試料は Ribbon 試料と同程度の磁化能力を備えた強磁性体であることがわか

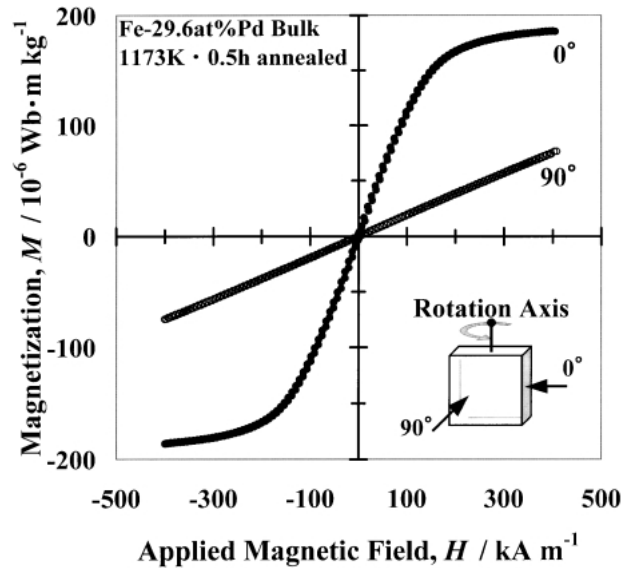


Fig. 2 Direction dependence of magnetization curves in the bulk sample. The inset shows measurement method.

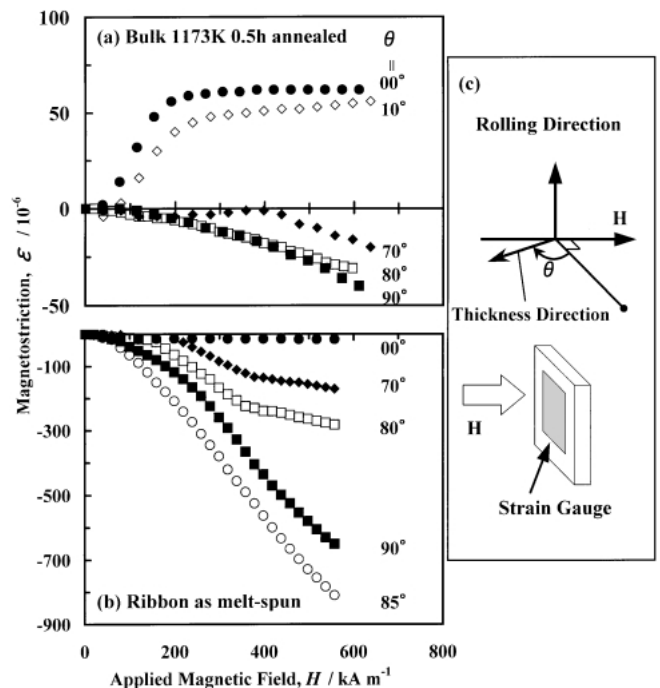


Fig. 3 Direction dependence of magnetostriction (a) in the Bulk sample, (b) in rapid-solidified ribbon sample⁴⁾. (c) Schematic diagram of measurement method.

る。しかし、 $\theta=90^\circ$ 方向の Bulk 試料の保磁力(H_c)は、Ribbon 試料のもの 5 kA/m に比べて小さく、約 2 kA/m となった。

Fig. 3 は、(a) Bulk 試料および(b) Ribbon 試料における磁歪⁴⁾(ϵ)の方向依存性を示す。ここで(c)に示すように、Ribbon 試料は試料作製時の長手方向(RD 方向)を回転軸として固定し、Bulk 試料は平面内の 1 方向に回転軸を固定し、それぞれ試料面に対し垂直な方向(厚さ方向)が印加磁場方向と平行のときを、測定方向、 $\theta=90^\circ$ と定義している。磁歪は回転軸の方向、つまり Ribbon 試料では RD 方向、Bulk

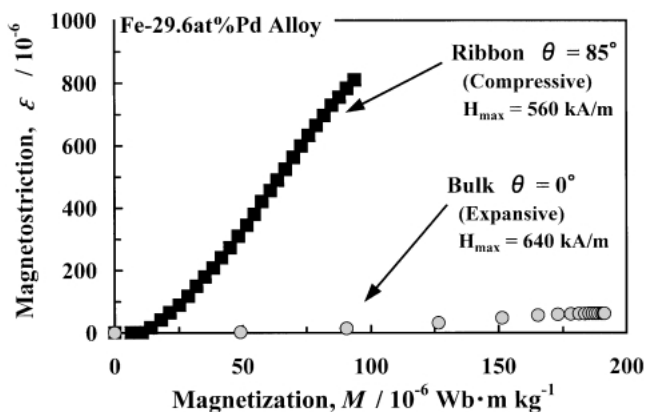


Fig. 4 Magnetization dependence of the maximum magnetostriction for two different material processings.

試料では平面内の 1 方向についてストレイン・ゲージ法で測定された。Fig. 3(a)に示した Bulk 試料の測定結果から、 $\theta=0^\circ$ 方向において $+60 \times 10^{-6}$ の最大磁歪が得られ、比較的弱い磁場(約 300 kA/m)で飽和した。一方、Fig. 3(b)に示した Ribbon 試料の $\theta=0^\circ$ 方向における磁歪は -16×10^{-6} と Bulk 試料よりも小さい値を示し、これも弱い磁場(約 200 kA/m)で飽和している。しかし Bulk 試料における最大磁歪に比べ、前回我々が報告した Ribbon 試料の $\theta=85^\circ$ における最大磁歪 -810×10^{-6} は、はるかに大きく、600 kA/mの印加磁場でも飽和しない。発現した磁歪の最大値と比較すると、Ribbon 試料では Bulk 試料よりも 10 倍以上大きな磁歪が得られることがわかった。

マルテンサイト相双晶により発現する巨大磁歪は、磁場で双晶界面が移動し、再配列する結果である。Fig. 2 と Fig. 3 を基に、両試料における $\theta=0^\circ$ 方向の磁歪と M-H ループの結果から、FSMA である Fe-Pd 合金の磁歪は磁化に依存し、磁化が飽和すると磁歪も飽和するというこれまでの磁歪材料と同じ性質を示す。また磁場に反応し再配列する双晶の磁区の磁気モーメントは、Bulk 試料では結晶粒の結晶磁気異方性方向と同じくランダムに分布しており、磁場の印加方向に依らず磁化強さに応じたひずみ量が発現している。一方の Ribbon 試料における $\theta=85^\circ$ 方向では反磁界が強いいため有効磁場は小さいにも関わらず、Bulk 試料の飽和磁歪(60×10^{-6})をはるかに凌駕する超磁歪が得られた。

Fig. 4 は、横軸磁化に対する Bulk 試料($H_{\max} = 640$ kA/m)および Ribbon 試料($H_{\max} = 560$ kA/m)における、最大磁歪の発現した方向の磁歪を示す。この図から同じ磁化量に対する磁歪を比較したとき、Ribbon 試料は Bulk 試料よりも 30 倍以上の大きな磁歪を発現していることがわかる。これより Ribbon 試料の $\theta=85^\circ$ 方向において、双晶の再配列を起こす双晶界面が多く存在し、これは急冷凝固法により形成されたと考えられる。

Fig. 5 は、M-H ループ($H_{\max} = 400$ kA/m)から得られた Ribbon 試料および Bulk 試料に対する保磁力(H_c)の測定方向依存性を示す。Bulk 試料では若干の異方性を示すものの、測定された全方向において約 2 kA/m の H_c を示した。この結果、Bulk 試料は磁氣的にほぼ等方的であり、Fig.

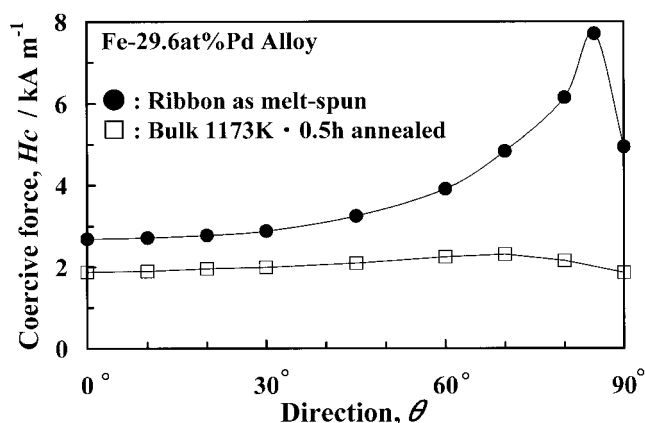


Fig. 5 Comparison of direction dependence of coercive force with the samples.

3(a)の磁歪が磁化の大きい $\theta=0^\circ$ 方向で最大磁歪が発現することを裏付ける。一方、Ribbon 試料の H_c は $\theta=0\sim 30^\circ$ 方向において約 3 kA/m、 $\theta=85^\circ$ 方向においては Bulk 試料の約 4 倍の 7.8 kA/m となり、強い異方性が現れた。この方向は磁歪測定において最大値が得られた角度であることから、急冷凝固法により作製された Ribbon 試料には、超磁歪を発現する双晶界面がこの方向に多数存在して H_c を高めると考える。一方、Bulk 試料において H_c が等方的であることは、マルテンサイト相が存在したとしても、その双晶界面は等方的に分布していることを暗示する。この両者の違いは、Bulk 試料では 1173 K-0.5 時間熱処理により、内部応力が緩和されているのに対し、Melt-spun である Ribbon 試料では作製時に導入された応力がそのまま存在し、双晶界面の発生および移動の方向に影響を与えていると考える。

3.2 X 線回折

FSMA である Fe-Pd 合金において、磁場誘起ひずみ(磁歪)の発現は fct マルテンサイト相双晶界面の再配列によるとされている。Furuya ら³⁾によると、急冷凝固法で結晶方位を揃えた多結晶試料では、 $\langle 100 \rangle$ 方向が膜厚方向近傍に配向した集合組織を持つ試料ほど、この方向で巨大磁歪を発現した。故に、我々は多量の fct マルテンサイト相を形成させること、および $\{100\}$ 集合組織を配向させることが巨大磁歪の発現に寄与すると考える。

Fig. 6 は Bulk 試料および Ribbon 試料の X 線回折法(XRD)により得られたピーク・プロファイルを示す。Bulk 試料は面心構造と体心構造の混晶であり、体心構造が 50% 以上の体積を占めていることがわかる。更に体心構造は、それを示すピークの半値幅が総じて広く、不安定な構造であること、磁歪に寄与すると考えられる fct マルテンサイト相の(200)面および(002)ピークはかなり弱いことがわかる。一方の Ribbon 試料は大部分が面心構造で占められており、(111)面からの回折線に比べ(200)ピークが強いことから、試料膜厚方向から 20° 付近に $\langle 100 \rangle$ 方向を持つ集合組織であることがわかる。更に磁歪に寄与すると考えられる fct (200)および(002)ピークは Bulk 試料に比べ Ribbon 試料において顕著に現れる。以上の XRD と Fig. 3(a), (b)の磁歪

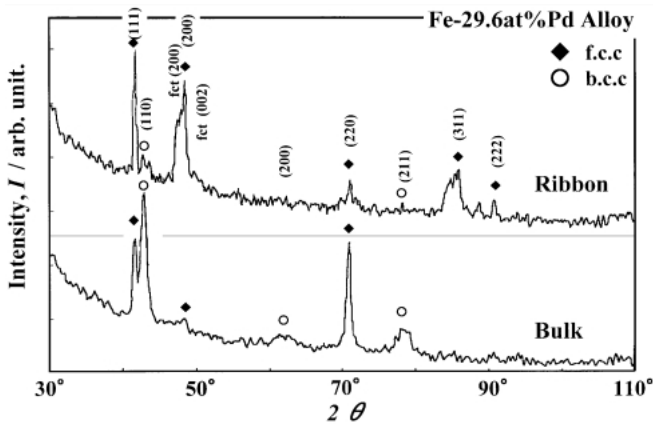


Fig. 6 Comparison of X-ray diffraction pattern for two different material processings.

の結果より、試料中に形成された fct マルテンサイト相の占有量に比例して、磁歪量が発現することが確認される。更に XRD と Fig. 5 の H_c の結果より、 $\theta = 0 \sim 30^\circ$ 方向において Ribbon 試料の磁歪が Bulk 試料のものより小さいのにも関わらず、 H_c は Bulk 試料よりも Ribbon 試料において大きな値を持つことは、多量に形成されたマルテンサイト相双晶界面が磁化過程における磁壁移動の障害物となりうるという前回の我々の報告⁴⁾を示唆する。更に、膜厚方向での大きな H_c の発現は、マルテンサイト相双晶界面の形成が $70^\circ < \theta < 90^\circ$ 方向に $\langle 100 \rangle$ を持つ集合組織に伴って生じていることが予想される。

以上の結果から、急冷凝固以前のバルク多結晶試料では大きな磁歪が得られなかった。これは磁氣的等方構造であること、配向が弱いこと、fct マルテンサイト相双晶が少ないことに起因する。一方の急冷凝固多結晶試料では測定方向に強く依存し、特に $\theta = 85^\circ$ 方向で超磁歪が得られた。これは磁氣的異方性を持つこと、 $\langle 100 \rangle$ 集合組織が膜厚方向近傍 ($70^\circ < \theta < 90^\circ$ 方向) に強く配向していること、fct マルテンサイト相双晶が多量に形成されることに起因すると考えられる。

4. 結 論

本研究は、急冷凝固多結晶薄帯試料 (Ribbon 試料) で発現した超磁歪が急冷凝固法独自のものなのかを明らかにすることを目的とし、急冷凝固以前のバルク多結晶試料 (Bulk 試料) の磁歪、磁気特性および構造を評価し、Ribbon 試料の諸特性⁴⁾と比較することで、次の知見を得た。

(1) M-H ヒステリシスループによる磁気特性の方向依存性から、Bulk 試料は等方的であるのに対し Ribbon 試料は膜厚方向で大きな H_c が得られ、磁気異方性を示す。

(2) Ribbon 試料の磁歪の変化が著しく方向依存性を示すのに対して、Bulk 試料のものは磁場方向に伸び、磁場と直角方向に縮む等方的試料により得られる特性を示す。(1)と併せてこの結果は、存在するマルテンサイト双晶界面の分布に依存する。

(3) 磁歪測定から、Ribbon 試料で発現した磁歪量は Bulk 試料のものに比べて遥かに大きく、最大磁歪量は 10 倍以上、同じ磁化強さ (磁束密度) に対する比較では 30 倍以上になる。

(4) XRD による構造解析から、Bulk 試料は面心構造と体心構造から成る体心構造優勢の混晶であるのに対し、Ribbon 試料では面心構造が支配的である。特に Ribbon 試料は Bulk 試料よりもマルテンサイト相の fct (200) および (002) ピークが強く、超磁歪発現に寄与している。

(5) 磁性形状記憶合金多結晶材料を作製するため、急冷凝固法を用い fct マルテンサイト相の形成および双晶界面の制御をすることにより、超磁歪の発現が可能となる。

文 献

- 1) K. Ullakko, J. K. Huang, V. V. Kokolin and R. C. O'Handly: *Scr. Mater.* **36** (1998) 1133-1138.
- 2) R. D. James and M. Wuttig: *Philos. Mag.* **A77** (1998) 1273-1299.
- 3) T. Furuya, N. W. Hagood, H. Kimura and T. Watanabe: *Mater. Trans., JIM* **39** (1998) 1248-1254.
- 4) T. Kubota, Y. Furuya, T. Okazaki and M. Michigami: Submitted to *J. Japan Inst. Metals*.
- 5) T. Kubota, T. Okazaki, Y. Furuya and T. Watanabe: Submitted to *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.