

機関番号：17501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560655

研究課題名（和文）鉄基強磁性形状記憶合金の開発と応用に関する研究

研究課題名（英文）Research on development and application of iron-based ferromagnetic shape memory alloys

研究代表者

戸高孝（TODAKA TAKASHI）

大分大学・工学部・准教授

研究者番号：50163994

研究成果の概要（和文）：Fe-Cr-Si-Mn-R 系合金（R:希土類）における強磁性的性質と形状記憶特性の両方が共に優れた特性となる最適な組成、熱処理条件を明らかにした。また、合金の温度・応力・磁気特性の数値モデルを開発して、有限要素磁界解析によるアクチュエータ設計支援を可能とした。さらに、新たに軟磁性層と形状記憶層の両方を持った二層薄帯の作製に単ロール法で成功し、その作成条件を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We investigated to improve simultaneously ferromagnetic and shape memory properties of Fe-Cr-Si-Mn-R (R: rare earth), and optimal compositions and suitable heat-treatment conditions were clarified. In addition, the magnetic properties were numerically modeled as a function of temperature and stress and computer aided finite element designing of actuators was enabled. Moreover, bilayer ribbons, which have both shape memory layer and magnetic layer were newly developed by single-roll melt spinning technique and their fabrication conditions were made clear.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，構造・機能材料

キーワード：強磁性体，磁気形状記憶材料，形状記憶効果，多機能材料，鉄系合金  
インテリジェント材料，磁気透磁率

## 1. 研究開始当初の背景

ロボットや機械をはじめとして構造物や材料に、環境の変化に知的に対応し、自立的に機能を発現する能力を持たせるころみが行われている。それらには知能（インテリジェント）あるいは知的（スマート）という言葉が付けられ、究極の省エネルギーを可能にし、人と自然に優しく協調・共生できるシステムを構成し、今後の社会、経済の発展を

大きく支えていくものと期待を集めている。その応用の関心は、航空宇宙、建設建材分野で先行しているが、さらに自動車、鉄道、船舶、エネルギー器機等への広範な産業分野へ拡大しつつある。

著者らは電磁応用器機の高効率化の研究を通して、電気機器の小型化・高出力化に貢献してきた。しかしながら、特に電気自動車の分野では、駆動源となる電動機の更なる究

極の小型軽量化が要求されており、電動機の高機能化（インテリジェント化）が不可欠となってくる。例えば過酷な環境での温度上昇や振動増加に対応して、これらの環境の変化を材料自身がセンシングし材料自体が特性変化して、磁束量や弾性定数を制御する機能である。利用可能なインテリジェント材料としては、超弾性特性を持ち振動吸収能力に優れ、相変態や磁気変態により結晶構造や磁気特性が外部温度や応力状態により大きく変化する形状記憶合金系の利用が考えられる。

一方、現在実用化されている形状記憶合金は全て非磁性で、主に多結晶でも特性のよいNi-Ti系合金とCu-Zn-Al系合金だけで、第三の形状記憶合金である鉄系合金（Fe-Mn-Si系）は、鋼管継手などへの応用で市場に出始めているが、普及しているとはいえない。筆者らは、Fe-Mn-Si合金を発展させ、強磁性の機能を付加した新しい強磁性形状記憶合金の開発研究を行ってきた。このような強磁性と形状記憶効果を兼ね備えた多機能材料の開発研究は著者らが先駆的である。高透磁率の形状記憶合金が開発できれば電磁力応用器機の一部に利用可能であり、その外部環境に対する材料特性の変化や形状変化はインダクタンスの変化として、その磁気回路自体に自己調整と自己診断機能を付加することができる。さらに電磁アクチュエータ、コントローラやセンサにも応用可能で、これらの高機能化への応用が期待できる。

## 2. 研究の目的

鉄系の形状記憶合金は製造性、経済性、機械的性質の面で優れており、Fe-Mn系とFe-Ni系合金が有力で、非鉄系のNi-Tiと異なり非熱弾性型マルテンサイト変態を起こす。Fe-Mn系合金は厚板状で非磁性であるが実用化の域に達している。一般に形状記憶合金が磁性をもつかどうかは成分比にも依存するが、磁化が増加すると形状記憶効果は減少する傾向にある。このため通常の形状記憶合金は非磁性で磁氣的性質についてはこれまで全く注目されていなかった。

本研究の目的は、強磁性と形状記憶効果を兼ね備えた多機能材料の開発とその電磁力応用器機への応用展開で、比較的高い透磁率をもたせて回転機の磁性くさびや回転子ギャップ等の磁気回路中に適用しようとするものであり、他に例をみない。一方、非鉄系のNi-Mn-Ga合金や鉄系のFe-Pd系とFe-Pt系のように従来の形状記憶合金が熱と応力によって形状変形動作をするのに加えて磁場による応答性をもつものがある。これらも強磁性形状記憶合金と呼ばれているが、10T程度の超強磁場が駆動に必要なため、実用化のためには更なる基礎研究が必要で、日本、ドイツ、アメリカ、ロシア、ウクライナ等、

国内外で精力的に材料開発研究が行われている。

本研究では、前述の従来非磁性であった形状記憶合金の組成最適化と熱処理により、強磁性と形状記憶効果を兼ね備えた新しい多機能材料の開発を行い、さらに電磁アクチュエータへの応用展開を試みる。

## 3. 研究の方法

これまで、著者らは強磁性化の検討の中で、高Mn領域で非常に優れた形状記憶効果を示すFe-Si-Mn合金の超急冷法による薄板化に成功し、これに希土類元素（Nd, Sm）を1%程度添加すると、強磁性的性質と形状記憶特性を共に良好とする最適化が可能であることを発見した。形状記憶処理後も高い透磁率を維持できているが、理論的説明を行う必要がある。

一方、飽和磁化の増加や加工性の向上のためには、形状記憶効果を維持しながらMn量を極力下げる（CoまたはNiに置換）検討が必要である。また、現在空気中での紡糸を行っているが、真空中での紡糸を行い、耐食性向上のために添加しているCrの削減によって、磁気特性（飽和磁化）の向上を試みる。磁気特性として重要な磁化率（透磁率）の評価については、これまでのリング試料による直流磁化特性の測定に加えて、新たに試作したリボン試料用の交流磁気測定装置を用いて測定を行う。また、熱処理条件や外部応力に対する磁化率の変化を明らかにする。

具体的には、Fe-Cr-Si-Mn-R系合金（R:希土類）における強磁性的性質と形状記憶特性の両方が共に優れた特性となる最適な組成、熱処理条件を明らかにすることを目的として、以下の方法で検討を行った。

- (1) Fe-Cr-Si-Mn-R系合金の相組織の観察を行い、熱処理条件との関連を実験的に明らかにする。
- (2) 真空中での合金作成を行い、Crの添加量を削減して、磁気特性の改善を行う。
- (3) Fe-Cr-Si-Mn-R系合金の延性向上のための添加剤の検討を行う。
- (4) 液中紡糸法の冷媒として焼入れ油を使用して、ワイヤーの作成を行い、強磁性形状記憶ワイヤー作成条件を明らかにする。またワイヤーでの磁気並びに形状記憶特性を明らかにする。
- (5) Fe-Ni系での強磁性形状記憶合金作成を試みる。
- (6) 強磁性形状記憶合金の応用展開のため、温度・応力・磁気特性の数値モデリングを開発する。

## 4. 研究成果

- (1) Fe-Cr-Si-Mn-R系合金（2008年）  
Fe-Mn-Si合金を発展させた、Fe-Cr-Si-

Mn-R 系合金 (R:希土類) の強磁性的性質と形状記憶特性の両方が共に優れた特性となる最適な組成、熱処理条件を明らかにするための検討を行った。飽和磁化の増加や加工性の向上のためには、形状記憶効果を維持しながら Mn 量を極力下げる (Co または Ni に置換) 検討が必要である。これまでの検討で、Ni は形状記憶効果と大きな相関があり、飽和磁化の上昇には寄与していないことを明らかにした。

一方、Co は主に飽和磁化の上昇に大きく影響していると考えていたが、詳細な検討の結果、低 Mn 領域 (2-4 wt%) で Co は形状記憶効果と大きな相関があることが分かった。しかしながら、Co 含有量を増して形状記憶効果を向上させると、飽和磁化が急激に減少した。合金のキュリー温度は 400°C-500°C で、オーステナイト変態終了温度の測定を行った結果では、強磁性のオーステナイト相が存在しており、複数の相からなっていると考えられる。

また、真空中での合金作製を行い、Cr の添加量を削減して、磁気特性の改善を試みた結果、真空中で作製した試料の飽和磁化は僅かとなり、逆に優れた形状記憶特性を示した。空气中紡糸試料とは特性が大きく異なり、結晶構造や変態点の測定を行い、原因を明らかにする予定である。

#### (2) 液中紡糸法でのワイヤー作成 (2008 年)

焼入れ油を使用して水との二層構造で、ワイヤーの作製を行い、これまでに比べて容易にワイヤー作製が可能となったが、リボン材と比べて酸化の影響が大きく、磁気特性に関しては劣るのが現状である。

#### (3) Fe-Cr-Si-Mn-R 系合金 (2009 年)

強磁性的性質と形状記憶特性の両方が共に優れた特性となる条件を見出すため、Fe-Mn-Cr-Si-Y-B リボンにおいて成分比を検討し、併せて大気雰囲気と Ar 雰囲気で作製したリボンを比較した。大気雰囲気で作製した  $(\text{Fe}_{1-x}\text{-Cr}_x)_{67.3}\text{-Mn}_{26}\text{-Si}_6\text{-Y}_{0.5}\text{-B}_{0.2}$  リボンにおいて、Cr の含有量が減少するに伴い、磁気特性は向上する傾向が得られた。また、オーステナイト変態終了温度  $A_f$  よりキュリー温度  $T_c$  が高温であり、形状記憶合金として動作しても磁性は失われない事が確認された。しかし、本試料は非常に脆く形状回復率の正確な評価が出来ていない。Ar 雰囲気で作製したリボンにおいて、リボン試料作製段階では、磁化は非常に低く、形状記憶効果  $\text{SME}=100\%$  という従来の非磁性の形状記憶合金と同様の特性となった。大気中熱処理により表面酸化鉄層を形成させて磁気特性を向上できるが、作製雰囲気の違いに対する材料特性の差異の原因は今後も検討していく。

#### (4) Fe-Ni 系合金 (2009 年)

Fe-Ni 系合金での多機能材料の開発としては、Fe-Ni-Al 合金、Fe-Ni-Si 合金、Fe-Ni-C-Al 合金の成分比をそれぞれ調整し、形状記憶合金の強磁性化を検討した。真空中液体急冷法では、Al の添加量が 7wt% 以上で飽和磁化  $M_s$  が 100emu/g を上回る値が得られた。また、7-8wt% Al において SME が約 50% の値が得られたが、加工性が低く、完全な形状回復には至らなかった。Fe-Ni-Si 合金では、Si の添加量を増加することで  $M_s$  も増加する傾向が見られ、10wt% Si で 100emu/g の値が得られたが、SME は 8-9wt% Si でしか発現しておらず、50% 以下であった。Ni の減少により SME 値を保ったまま  $M_s$  の増加が確認できたが、それほど大幅な増加は得られていない。Fe-Ni-C-Al 合金では、C の添加量が増加することで  $M_s$ 、SME 共に増加する傾向が見られ、0.8wt% C の試料で  $M_s$  が 96emu/g、SME が 44% の値が得られた。 $M_s$  はある程度大きな値が得られたが、キュリー温度が低く SME は完全な形状回復に至らなかった。

#### (5) モデル化 (2010 年)

これまで、形状記憶合金複合材料の熱力学的挙動に対する解析結果の報告はあるが、強磁性形状記憶合金についての解析やモデル化はほとんど行われていないのが現状であった。そこで、強磁性形状記憶合金を回転機やアクチュエータ等に有効に利用するため、強磁性形状記憶合金の諸特性を測定して得た結果より工学モデルを構築し、数値シミュレーションに適用した。具体的には、強磁性形状記憶合金材料の磁化を応力、温度、磁界強度の関数によって表現するモデルを開発し、検証例として強磁性形状記憶リボンの温度と応力の影響を考慮した静磁場解析を行い、その有効性を示した。本研究の成果は CEFEC 国際会議 (2010 年 5 月) で報告し、2011 年 5 月に IEEE Transaction on Magnetics に掲載された。

#### (6) 二層薄帯の作製 (2010 年)

また、新たに軟磁性層と形状記憶層の両方を持った二層薄帯の作製を行った。軟磁性層に使用する合金について、変形による磁気特性の劣化を防ぐために、磁歪がゼロであり、また高透磁率や低鉄損など極めて優れた磁気特性を有している 6.5%Si-Fe 合金を選んだ。形状記憶合金には軟磁性層と類似した組成を考慮して Fe-Mn-Si 合金を用いた。二層薄帯の作製に最適な組成と液体急冷法で使用するノズル形状を検討した結果、Fe-Mn-Si 合金に Cr と B を、6.5%Si-Fe 合金に B をそれぞれ添加し、最終的に Fe-Mn-Cr-Si-B 合金と 6.5%Si-Fe-B 合金で構成された二層薄帯の作

成に成功した(特許出願中)。ノズルとしては、中央の仕切りが先端の噴射口を二分する型が適していることが分かった。本研究成は2011年5月に台湾で開催された国際会議 INTERMAG-2011 (IEEE) にて発表し、投稿論文は IEEE Transaction on Magnetics に掲載予定である。

#### 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7件)

- ① T. Todaka, D. Yamamichi, M. Enokizono, Numerical Modeling of Magnetic Properties of Ferromagnetic Shape Memory Materials Depending on Temperature and Stress, IEEE Transactions on Magnetics, 査読有, Vol. 47, No. 5, 2011, 926-929
- ② T. Todaka, D. Yamamichi, M. Enokizono, Measurements of Magnetic Properties of Fe-Mn-Cr-Si-Sm-B Ferromagnetic Shape Memory Ribbons Depending On Stress and Temperature, Material Science Forum, 査読有, Vol. 670, 2011, 122-130
- ③ T. Todaka, D. Yamamichi, M. Enokizono, Development of Fe-Ni-Based Ferromagnetic Shape Memory Ribbons, Proc. of Asia Pacific Symposium of Applied Electromagnetics and Mechanics (APSAEM 2010), 査読有, Vol. 6, 2010, 123-128
- ④ T. Todaka, Y. Tani, M. Enokizono, Characterization of Ferromagnetic Shape Memory Material for Numerical Simulation, Journal of the Japan Society of Applied Electromagnetics and Mechanics, 査読有, Vol. 17, No. 3, 2009, 429-436
- ⑤ T. Todaka, M. Sonoda, Y. Sato, M. Enokizono, Multi-Functional Properties of Iron-based Ferromagnetic Shape Memory Ribbons, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 320, 2008, 678-682
- ⑥ 戸高孝, 佐藤勇太, 榎園正人, Fe 基強磁性形状記憶合金の磁気特性並びに形状記憶特性, 日本 AEM 学会誌, 査読有, Vol. 16, No. 2, 2008, 76-81
- ⑦ T. Todaka, M. Sonoda, M. Enokizono, Magnetic Properties and Shape Memory Effect of Fe-Mn-Cr-Si-R-B Ferromagnetic Shape Memory Alloys, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 査読有, Vol. 10, No. 5, 2008, 1106-1109

[学会発表] (計23件)

- ① 今村大輔, 戸高孝, 榎園正人, 液体急冷法を用いた Fe-Mn-Si/6.5%Si-Fe 二層薄帯の

開発に関する基礎的研究, 電気学会全国大会, 2011年3月18日, 大阪府

- ② D. Imamura, T. Todaka, M. Enokizono, Basic Study of Development of Fe-Mn-Si/6.5wt%Si-Fe Bilayer Ribbons Using Melt Spinning Technique, The 13th Japan-Korea Joint Symposium on the Applied Electromagnetics, 2011年1月29日, 大分市
- ③ 今村大輔, 戸高孝, 榎園正人, Fe 基強磁性形状記憶合金の製作に関する基礎的検討, 第63回電気関係学会九州支部連合大会プログラム, 2010年9月26日, 福岡市
- ④ 今村大輔, 戸高孝, 榎園正人, 基強磁性形状記憶薄帯の開発及び特性評価, 第34回日本磁気学会学術講演会, 2010年9月4日, つくば市
- ⑤ T. Todaka and M. Enokizono, Development of Fe-Ni-based Ferromagnetic Shape Memory Ribbons, The 6th Asia Pacific Symposium of Applied Electromagnetics and Mechanics (APSAEM2010), 2010年7月28日, Kuala Lumpur, Malaysia
- ⑥ T. Todaka, M. Enokizono, Numerical Modeling of Magnetic Properties of Ferromagnetic Shape memory Materials depending on Temperature and Stress, 14th Biennial IEEE Conference on Electromagnetic Field Computation, 2010年5月11日, Chicago, IL
- ⑦ 山本翔一郎, 戸高孝, 榎園正人, 回転液中紡糸法を用いた 6.5%Si-Fe ワイヤの作製, 第62回電気関係学会九州支部連合大会, 2009年9月29日, 北九州市
- ⑧ 山上哲志, 戸高孝, 榎園正人, Fe-Ni-Al 系リボン試料の磁気形状記憶特性, 第62回電気関係学会九州支部連合大会, 2009年9月29日, 北九州市
- ⑨ 首藤秀輝, 戸高孝, 榎園正人, Fe-Mn-Si 系リボン試料の磁気形状記憶特性, 第62回電気関係学会九州支部連合大会, 2009年9月29日, 北九州市
- ⑩ 戸高孝, 山道大介, 佐藤勇太, 榎園正人, Fe-Mn-Si 基強磁性形状記憶リボンの応力並びに温度依存磁気特性, 第33回日本磁気学会学術講演会, 2009年9月14日, 長崎市
- ⑪ 山上哲志, 戸高孝, 榎園正人, Fe-Ni-Al 系強磁性形状記憶リボンの特性, 第33回日本磁気学会学術講演会, 2009年9月14日, 長崎市
- ⑫ H. Shuto, T. Todaka, M. Enokizono, Properties of Fe-Mn-Si based ferromagnetic shape memory ribbons, 19th Soft Magnetic Materials Conference, 2009年9月9日, Torino Incontra, Torino
- ⑬ S. Yamamoto, T. Todaka, M. Enokizono, Properties of Fe-Mn-Si-Al based ferro-

magnetic shape memory wires, 19th Soft Magnetic Materials Conference, 2009 年 9 月 9 日, Torino Incontra, Torino

- ⑭ T. Todaka, D. Yamamichi, M. Enokizono, Measurements of Magnetic Properties of Fe-Mn-Cr-Si-Sm-B Ferromagnetic Shape Memory Ribbons Depending On Stress and Temperature, 6th Japanese-Mediterranean Workshop on APPLIED Electromagnetic Engineering for magnetic superconducting and nano materials (JAPMED'6), 2009 年 7 月 28 日, Politehnica Univ. of Bucharest, Bucharest
- ⑮ 戸高孝, 首藤秀輝, 榎園正人, Fe-Mn-Si 系強磁性形状記憶リボンの作製雰囲気依存した特性比較, 電気学会全国大会, 2009 年 3 月 19 日, 北海道
- ⑯ T. Yamagami, T. Todaka, M. Enokizono, Examination of Fe-Ni-Al Based Ferromagnetic Shape Memory Ribbon, The 11th Japan - Korea Joint Symposium on the Applied Electromagnetics, 2009 年 1 月 29 日, 宮崎市
- ⑰ S. Yamamoto, T. Todaka, M. Enokizono, Properties of Fe-Mn-Si-Al Based Ferromagnetic Shape Memory Wires, The 11th Japan - Korea Joint Symposium on the Applied Electromagnetics, 2009 年 1 月 29 日, 宮崎市
- ⑱ H. Shuto, T. Todaka, M. Enokizono, Properties of Fe-Mn-Si Based Ferromagnetic Shape Memory Ribbons, The 11th Japan - Korea Joint Symposium on the Applied Electromagnetics, 2009 年 1 月 29 日, 宮崎市
- ⑲ 戸高孝, 佐藤勇太, 榎園正人, Fe 基強磁性形状記憶合金の開発とその特性, 第 17 回 MAGDA コンファレンス in 日立, 2008 年 11 月 21 日, 日立市
- ⑳ 山上哲志, 戸高孝, 榎園正人, Fe-Ni-Al 系強磁性形状記憶リボンの特性, 平成 20 年度電気関係学会九州支部連合大会, 2008 年 9 月 25 日, 大分市
- ㉑ 佐藤勇太, 谷賢明, 戸高孝, 榎園正人, 強磁性形状記憶合金の応力-温度-磁気特性測定, 平成 20 年度電気関係学会九州支部連合大会, 2008 年 9 月 25 日, 大分市
- ㉒ 山本翔一朗, 戸高孝, 榎園正人, Fe-Mn-Si-Al 系強磁性形状記憶ワイヤーの特性, 平成 20 年度電気関係学会九州支部連合大会, 2008 年 9 月 25 日, 大分市
- ㉓ 首藤秀輝, 戸高孝, 榎園正人, Fe-Mn-Si 系強磁性形状記憶リボンの特性, 平成 20 年度電気関係学会九州支部連合大会, 2008 年 9 月 25 日, 大分市

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

戸高孝 (TODAKA TAKASHI)

大分大学・工学部・准教授

研究者番号: 50163994