

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04707

研究課題名（和文）方向性電磁鋼板へのガリウム浸透による高性能磁歪合金の開発

研究課題名（英文）Development of high-performance magnetostrictive alloys by gallium diffusion into grain-oriented electrical steel sheets.

研究代表者

川又 透（Kawamata, Toru）

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：90638355

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、FeGa単結晶合金の代替となる、安価かつ高性能な磁歪材料を開発することを目標として、市販の方向性電磁鋼板にガリウムを拡散させたFe-Si-Ga合金を作製した。方向性電磁鋼板はGaの添加によって、FeGa単結晶合金の特徴である<100>方位に関するヤング率の減少および磁歪量の増加を示すことが明らかにされた。また、微量の添加元素を加えることによって磁歪及び逆磁歪能力が向上することを明らかにした。方向性電磁鋼板にガリウムを拡散させたFe-Si-Ga合金はFe-Ga単結晶の代替材料として有望であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

の回りに発生する機械的振動エネルギーを有用な電気エネルギーに変換する環境発電（エネルギーハーベスティング）技術として、FeGa単結晶合金を用いた逆磁歪式振動発電デバイスが期待されているが、実用化・普及に際してFeGa単結晶合金の低コスト化が大きな課題となっている。本研究では、長年に渡る研究開発により既に低コスト化・量産化の技術が確立されているFeSi方向性電磁鋼板をテンプレート材料として、これにガリウム元素を浸透させることにより、結晶方位の集積した安価な“方向性FeGa合金”を得るための新規合成手法を確立し、その特性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this study, Fe-Si-Ga alloys with gallium diffused into commercially available high grade grain-oriented (GO) electrical steel sheets were prepared with the aim of developing inexpensive and high-performance magnetostrictive materials as an alternative to FeGa single-crystal alloys. Gallium was uniformly diffused into the GO electrical steel sheets by electrodeposition plating and annealing. It was found that the addition of Ga to the directional electromagnetic steel sheet causes a decrease in Young's modulus and an increase in magnetostriction with respect to the <100> orientation, which are characteristic of FeGa single-crystal alloys. It is also revealed that the magnetostriction and reverse magnetostriction capability are improved by adding small amounts of additional elements. These results suggest that the Fe-Si-Ga alloy with gallium diffused into the GO electrical steel sheets is a promising low-cost alternative to Fe-Ga single-crystal alloys.

研究分野：材料工学

キーワード：磁歪材料 電磁鋼板 電析めっき 環境発電

1. 研究開始当初の背景

身の回りの機械的振動、熱源などから放出されるエネルギーを有用な電力エネルギーに変換して用いる環境発電(エネルギーハーベスティング)技術が近年注目されている。逆磁歪現象を用いた U 字型振動発電デバイス(1)は周囲の機械的振動エネルギーを高効率で電力に変換することが可能であり、機構もシンプルでメンテナンスが不要かつ比較的安価であることから、リモートセンシング技術におけるボタン電池などの電源を代替する可能性を秘めたインパクトの高い技術として注目され、実用化が期待されている。しかし逆磁歪式発電デバイスで用いられる薄板状(1mm 厚程度)FeGa 単結晶合金は育成コストが高いため、未だ総合的なコスト面でボタン電池などの既存技術に優位性を得られていない。申請者は、変圧器や回転機の安価な鉄心材料として現在広く用いられている方向性電磁鋼板が数 mm 以上の巨大な結晶粒により構成され、その結晶方位が鉄の磁化容易軸 100 方位 (GOSS 方位) に高度に集積していることに着目した。すなわち、薄板で製品供給されている方向性電磁鋼板中にガリウム元素を適切な条件で拡散させることによって FeGa 単結晶合金に比肩する発電特性を持った逆磁歪材料を安価に製造することが可能ではないかと考えた。

2. 研究の目的

逆磁歪式振動発電における発生電圧 V は(1)式で表される。磁化率 B は磁歪定数 d と(2)の関係で表され、発生電圧 V は磁歪定数にほぼ比例することから、磁歪定数の大きな材料を逆磁歪素子として選択することが肝要となることが明らかである。

$$(1) \quad V = -N(\Delta B/\Delta t)S$$

N : コイル巻き数 $\Delta B/\Delta t$: 磁場の変化量 S : コイル断面積

$$(2) \quad B = dT + \mu TH$$

T : 応力 μT : 透磁率 H : 磁場

FeGa 合金は大きな磁気および弾性異方性を示し、磁化容易軸かつ低ヤング率である結晶方位<100>方向に大きな磁歪(約 300ppm)を示すことから、FeGa 合金の逆磁歪効果を最大限に活用するためには、結晶方位のそろった単結晶 FeGa 合金の{100}/<100> ({100}面上の<100>方向)を発電デバイスの変形方向に対応させることが必須であると考えられている。本研究では FeSi 方向性電磁鋼板へのガリウム拡散による方向性 FeGa 合金の作製を通じて、振動発電技術への応用を主目的とした高性能かつ安価な FeGa 合金の開発を目指すことを目的とした。

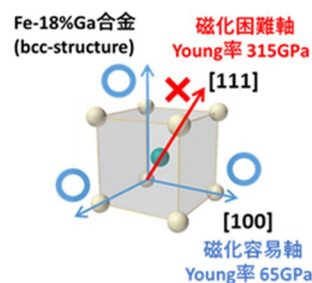


Fig. 1 FeGa 合金の磁気および弾性異方性の模式図。

3. 研究の方法

(1) Ga 拡散試料の作製

方向性電磁鋼板(Fe-3%Si)表面から効率的にガリウムを浸透させるため、ガリウムを電磁鋼板表面に均質に塗布する手法の開発と、ガリウム拡散のための熱処理条件最適化が試料作製における課題となる。本研究ではガリウム塗布の新たな手法として、ガリウム溶液を用いた電析プロセスの開発を行った。ガリウム被膜の熱処理温度、熱処理時間および被膜厚みを調整し、磁歪量が最大化する合金組成(Fe₈₂Ga₁₈ 近傍)を得るための試料作製条件を確立した。作製した試料の Ga 濃度分布の測定は 走査型電子顕微鏡(SEM)-エネルギー分散型蛍光 X 線分析(EDX)により実施した。Fe-Si 合金における Ga 元素の固溶状態を、X 線吸収微細構造(EXAFS)によって調査した Ga 拡散後の方向性電磁鋼板試料の結晶方位分布は X 極点測定によって測定した。Ga 濃度を調整した方向性電磁鋼板試料の磁気特性および力学特性を振動試料型磁力計(VSM)および共振式弾性率測定装置を用いて調査し、これらの物性値と振動発電における発電量の相関を評価した。

(2) 微量元素の添加による高性能逆磁歪合金の開発

Fe-Ga 合金は微量の添加元素によって磁歪量が向上することが報告されている(2)。この手法をガリウム浸透電磁鋼板試料に適用し、磁歪量および振動発電における発電量の向上を試みた。RF スパッタリングによってガリウム浸透電磁鋼板試料に Gd(ガドリニウム)被膜を作製し、熱処理によって試料中にガドリニウム元素を拡散した。(1)に示した手法を用いて磁気、力学特性および振動発電における発電量を評価し、微量元素による改質の有効性を評価した。

4. 研究成果

(1) Ga 拡散試料の作製

めっき浴として HCl 1 ml/l 塩酸に高純度の金属ガリウムを溶解し、Ga 3.7 mol/l の塩化ガリウム溶液を作製した。めっき浴中で試料表面の電流密度が 800 mA/cm² となるよう方向性電磁鋼板試料(サイズ 16*6*0.3 mm)を通電し、表面に金属ガリウムを析出させた。金属ガリウムの析出量は通電時間によって調整し、試料の Fe および Ga の比率を Fe₈₂Ga₁₈ とした。Ga 電析

めっき後の電磁鋼板試料を電気炉内(Ar- 3 Vol%H₂ 雰囲気)で 800 °C 96 h 保持し、電磁鋼板への Ga 溶体化処理を行った(Fig. 2)。アニーリング前後の試料断面の SEM 観察から、電析めっきによって表面に析出した金属ガリウムはアニーリング後には観察されず、Fe-Si 合金内部に浸透していることが確認された(Fig. 3)。厚み方向に SEM-EDX 分析を行い、中心部まで Ga 濃度がほぼ均質となっていることが確認された。マクロスケールでの結晶配向性および力学的特性を評価するため、X 線極点図測定および弾性率測定を実施した。極点図測定の結果、Ga 拡散のための熱処理後も GOSS 方位の集積は保たれており、また弾性率測定の結果<100>方向の弾性率は Ga 添加によって著しく低下することが明らかとなった。本手法によって作製された Ga 浸透電磁鋼板試料は、マクロスケールにおいても FeGa 単結晶合金と同様に<100>方向の磁気異方性を示すことが確認された。アニーリング後の方向性電磁鋼板試料における Ga 元素の固溶状態を確認するため、Ga K 吸収端を対象とした蛍光 EXAFS スペクトル測定を行った。Ga 浸透後の方向性電磁鋼板試料で観察された EXAFS 振動の形状は、Fe 元素からなる bcc 構造を Ga が置換した構造モデルによって再現可能であった。すなわち上記の電析めっきおよび熱処理によって、方向性電磁鋼板試料の優先方位を保持したまま Ga を適切に溶体化処理した Fe-Si-Ga 合金を作製することができたと結論できる。

U 字型振動発電デバイスを用いたガリウム浸透電磁鋼板試料の振動発電試験を行い、ガリウム浸透電磁鋼板試料はガリウム未浸透の電磁鋼板試料に比べて高い発生電圧をしめすことを実証した。Ga 電析めっき及びアニーリングの手法を用いて 0-25at%の Ga 浸透電磁鋼板試料を作製し、電磁鋼板試料中の Ga 濃度と、磁歪量および発電量の相関を詳細に調査した。単結晶 FeGa で報告された傾向と同様に磁歪量及び発電量は、ともに Ga18 at%近傍で最大量を示すことが確認された(Fig. 4)。

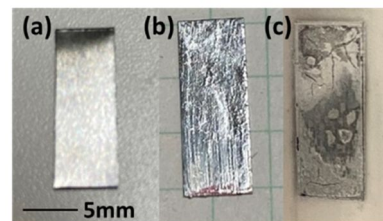


Fig. 2 方向性電磁鋼板試料 (a) 電析めっき前 (b) 電析めっき後.

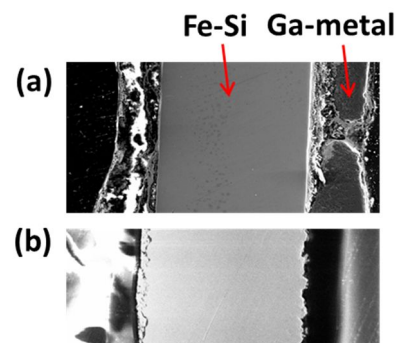


Fig. 3 Ga 電析めっき後の方向性電磁鋼板試料断面図 (a) アニール前 (b) アニール後.

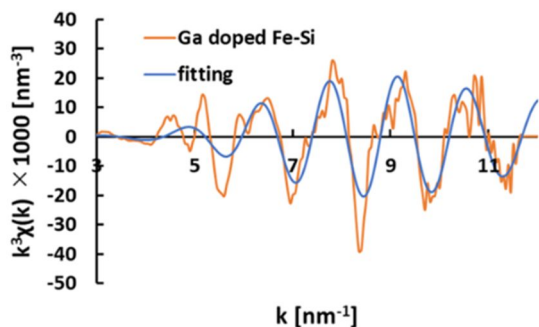


Fig. 3 FeGa bcc 構造から計算した Ga K 吸収端近傍の EXAFS スペクトルおよび Ga 拡散後の方向性電磁鋼板試料の EXAFS スペクトル測定値.

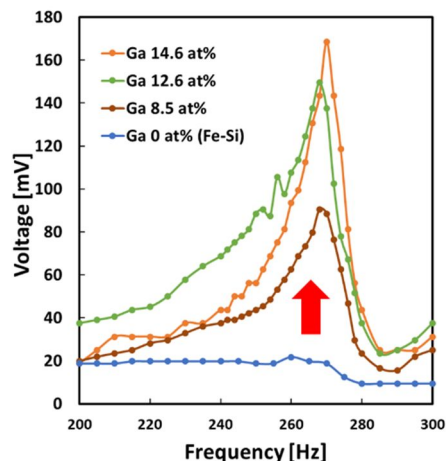


Fig. 4 Ga 拡散後の方向性電磁鋼板試料が示す、逆磁歪式振動発電試験における発電量と Ga 濃度の関係.

(2) 微量元素の添加による高性能逆磁歪合金の開発

Fe-Ga 単結晶合金の磁歪特性が希土類元素の添加によって向上する点に着目し、Ga 浸透電磁鋼板試料の磁歪および逆磁歪特性を向上させるため、スパッタリングおよび溶体化処理を用いた第三元素(ガドリニウム)添加を実施した。マグネトロンスパッタリングにより Ga 浸透電磁鋼板試料表面にガドリニウム 薄膜を作製し、800 96 時間のアニーリングを施して試料中の ガドリニウム濃度が 0.5 at% となるよう溶体化処理を行った。ガドリニウムを添加した Ga 浸透電磁鋼板は、未添加の試料に対して大きな磁歪量、透磁率および飽和磁化の値を示した。さらにこれらの試料を用いた振動発電試験において、ガドリニウム添加および未添加試料の共振周波数はほぼ同様であったが、ガドリニウム添加試料は未添加試料に対しておよそ 1.5 倍の発生電圧

を示すことが明らかとなった。すなわち **Ga** 浸透電磁鋼板試料へのガドリニウム添加によって力学的特性を保持したまま、軟磁気特性および逆磁歪特性を向上させることが可能であることを明らかにした。また結晶方位の集積程度と磁歪および発電性能の相関を評価するため、**Ga** を浸透させた方向性および無方向性電磁鋼板試料の比較を実施した。作製した **Ga** 添加電磁鋼板の磁歪および振動発電における発電量の向上程度はテンプレート材が方向性/無方向性の場合で異なり、方向性電磁鋼板に **Ga** を添加した場合は磁歪、発電量が大きく向上した。無方向性電磁鋼板に **Ga** を添加した場合は方向性電磁鋼板に比べて磁歪、発電量の向上は小さかった。以上の結果から、方向性電磁鋼板に適切な条件で **Ga** を浸透させることにより振動発電に適した逆磁歪素子の作製が可能であることが示された。また、**Fe-Ga(-Si)**合金を用いた逆磁歪式振動発電においては磁化容易軸 $\langle 100 \rangle$ を長手方向に集積した材料を使用することが肝要であることが示唆された。

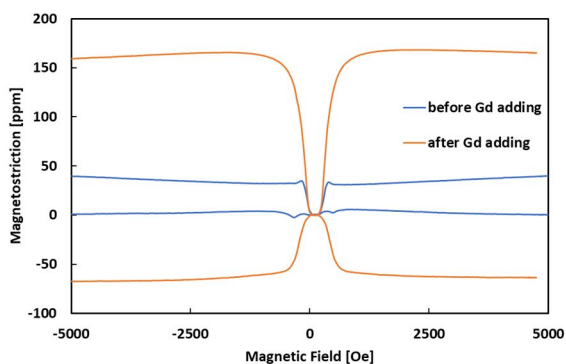


Fig. 5 微量元素ガドリニウムを添加した Ga 拡散方向性電磁鋼板試料の磁歪量。

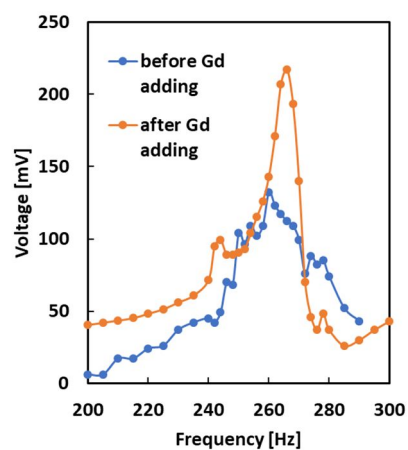


Fig. 6 微量元素ガドリニウムを添加した Ga 拡散方向性電磁鋼板試料の振動発電試験における発電量。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shigeru SUZUKI, Kazuhiro MIZUSAWA, Toru KAWAMATA, Rie Yamauchi, UMETSU, Tsuyoshi KUMAGAI, Tsuguo FUKUDA, Shigeo SATO	4. 巻 62
2. 論文標題 Characteristic Twin Formation in Body-centered Cubic FeGa Alloy Single Crystals with Different Orientations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 957-962
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2021-345	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masaki Chiba, Takenori Tanno, Maho Abe, Shuichiro Hashi, Kazushi Ishiyama, Toru Kawamata, Rie Y. Umestu, Kazumasa Sugiyama, Shigeo Sato, Yosuke Mochizuki, Koji Yatsushiro, Tsuyoshi Kumagai, Tsuguo Fukuda, Shun-Ichiro Tanaka, Shigeru Suzuki	4. 巻 63
2. 論文標題 Magnetic Properties and Substructure of Iron-Gallium Alloy Single Crystals Processed from Ingot to Wafers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 502-507
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2021217	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 横田尚也, 川又透, 杉山和正, 鈴木茂
2. 発表標題 Ga浸透電磁鋼板の磁気特性と結晶構造評価
3. 学会等名 日本金属学会 2022秋期第171回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横田尚也, 川又透, 杉山和正, 鈴木茂
2. 発表標題 Gaを添加した方向性電磁鋼板の磁気特性評価
3. 学会等名 第20回日本金属学会東北支部研究発表大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------