

特集 インテリジェント材料の新展開**強磁性形状記憶合金と誘導加熱材料****Ferromagnetic Shape Memory Alloys and Induction Heating Materials**

戸高 孝

(大分大学)

正員

Takashi TODAKA

Oita University

Member

This paper presents new ferromagnetic shape memory alloys, which have been developed by means of the melt spinning technique. The alloys have both the shape memory effect and the comparatively high magnetic-permeability itself. In this paper, the measured magnetic properties and the shape memory characteristics of the developed ferromagnetic shape memory alloys are discussed. The results show that the shape memory effect can be improved with annealing, however at the same time it loses good ferromagnetic property. For this material, contact-less induction heating techniques can be effectively used in returning procedure, because of high magnetic-permeability. In the application, idea of intelligent induction heating materials utilizing magnetic transformation is also presented.

Keywords Ferromagnetic Material, Shape Memory Effect, Magnetic Transformation, Induction Heating.

1 はじめに

強磁性形状記憶合金は強磁性と形状記憶効果を兼ね備えた多機能材料で、比較的高い透磁率をもたせて磁気回路中に応用しようとするものと[1]、非鉄系の $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0 - 0.20$) 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[2,3]。本論文では、前者の立場での強磁性形状記憶合金と温度による磁気変態を利用した誘導加熱材料について述べる。

高透磁率の形状記憶合金は、アクチュエータ、コントローラやセンサーに応用可能で、その外部環境に対する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。二方向の形状記憶効果が実現できれば、その磁気回路は自己修復できることになる。通常の形状記憶合金は非磁性であるので、電気利用で加熱するためには直接電流を流すことが必要であるが、高透磁率材であれば電磁誘導による誘導加熱を有効に利用することができて、大幅に加熱効率が改善されかつ加熱時間も短くできる。また、加熱温度がキュリー点に達すると常磁性となることを利用すれば誘導加熱での加熱温度の上限などの温度設定を材料自体の物性変化で自己制御することができる。このように、形状記憶合金

の高透磁率化により応用範囲は格段に広がり、強磁性形状記憶合金のインテリジェントマテリアルとしての市場は大きく開けている。

しかしながら、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 系合金だけであり、第三の形状記憶合金である鉄系合金 (Fe-Mn 系) は、ようやく市場に出始めているが、まだ普及しているとは言えない。

そこで筆者らは、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。Fe-Mn-Si 系形状記憶合金の大気中熱処理による強磁性化並びに強磁性元素添加による強磁性化の検討の中で、これまで開発してきた強磁性形状記憶合金を紹介する。

2 強磁性形状記憶合金**2.1 大気中熱処理による強磁性化**

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、Ni-Ti と異なり非熱弾性型マルテンサイト変態を起こす。前者は厚板状で非磁性であるが実用化の域に達していて、パイプ継手などへ応用されている[4]。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。このため通常は非磁性で磁氣的性質についてはあまり注目されていなかった。鉄系の形状記憶合金では他に Fe-Co-Ni-Ti も知られているが、変態温度が

連絡先 戸高 孝, 〒870-1192 大分市旦野原 700, 大分大学工学部電気電子学科,
e-mail. todaka@cc.oita-u.ac.jp

−150℃程度と低く形状記憶効果が小さいのが難点である[5]。

Fe-Mn 系形状記憶合金の応用拡大のためには、線材や薄帯またはこれらをコイル状にすることが必要であるが、現状では厚板状で、薄くなるとクラックが入りそれ以上の薄帯化が困難で、大きな形状記憶効果が得られないという問題点があった。著者らは、まず板状母材の放電ワイヤカットによる薄板化、超急冷による薄帯化の検討を行っていたが、さらに大気中での熱処理により Fe-Mn-Cr 系で強磁性の機能を新たに付加できることを発見した。開発した合金は、Fig. 1 に示すように、大気中で熱処理して表面に形成された強磁性の酸化鉄層と熱処理に影響されない内部の形状記憶層とで複合材料となっていた[6]。本複合材料では、磁気特性は酸化皮膜層が担うため、熱処理時間や処理温度を上昇させると磁気特性を向上させることができたが、形状記憶効果はこの熱処理により低下する欠点があった。Fig. 2 に形状記憶効果(SME)と最大磁束密度(Bm)の熱処理温度による変化を示す。本材料の実用化のためには最適な熱処理条件の決定が重要となる。また傾斜的熱処理により部分的に形状記憶効果の異なる傾斜型形状記憶材料の開発にも成功している[7]。

大気中熱処理による酸化層の厚みが磁化にどの程度寄与するかを検討するため薄板試料 Fe₆₇Mn₂₆Cr₇ [Wt%]を用いて、800℃で5時間熱処理した試料のヒステリシス特性と表面相が全く消失するまで研摩したものの特性比較を行った結果、大気中熱処理で約5倍程度透磁率が増加するが、酸化層を取り省いてもまだ磁化は残り、表面酸化層は約4割程度磁化に寄与していることがわかった。

本複合材料では透磁率がまだ低く、磁心材として使用するためには不十分であり、繰り返し特性や耐腐食性にも問題が残っている。強磁性膜と非磁性の形状記憶合金との複合化も考えられないことはないが、弾性定数や熱膨張率等の違いにより形状記憶合金部に粒界破壊を起こしやすく、剥離しやすくなる。また、誘導加熱を利用する場合には、表皮効果による渦電流の表面集中の影響があるので、その合金自体が強磁性でかつ形状記憶効果を兼ね備えていることが望ましい。

2.2 3d 遷移金属の添加による強磁性化

繰り返し使用に十分耐えることのできる機械的強度の維持や非接触の誘導加熱を利用するためには、合金自体が強磁性でかつ形状記憶効果を兼ね備え



Fig. 1 Cross-sections of specimen.

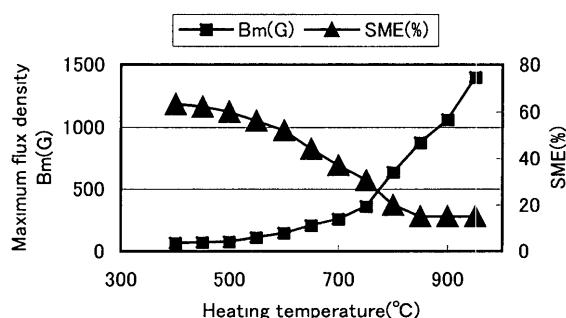
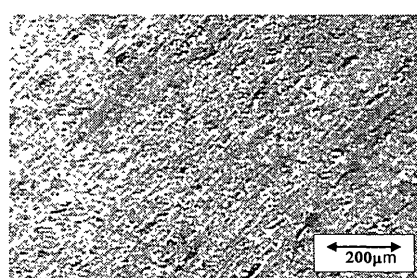


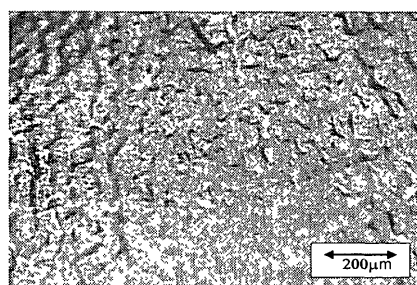
Fig. 2 Maximum flux density and the shape memory effect depending on the heat treatment.

ていることが望ましいため、前述の酸化鉄層によらない組織的な強磁性化の検討が必要となり、Fe-Mn-Si 系をベースとして 3d 遷移金属の添加による強磁性化を検討し、試行錯誤的検討の中で、Fe-Cr-Co-Ni-Si-Mn 合金が高透磁率形状記憶合金であることを発見した。液体急冷法で作成した薄帯試料 (Fe₆₂Cr₁₃Co₁₀Ni₇Si₆Mn₂ [Wt%]) で、その後何も熱処理していない状態での飽和磁化の値が約 112 emu/g であり、先に検討を行ってきた複合材料のその約 6 倍を得ることができた。Fe-Mn はどのような成分比でも形状記憶効果があることが知られており、15%~30%程度の Mn 量で良好な形状記憶効果が得られる。Fe-Mn-Si 合金の Si は磁気変態点（ネール点）を低温側へシフトさせる効果があり、Cr は耐腐食性のための添加元素である。開発した合金は Fe-Mn-Si 合金と同様にオーステナイト相は fcc 構造、マルテンサイト相は hcp 構造で、応力誘起形マルテンサイト変態を起こす系である[8,9]。

Fig. 3(a)に 600℃で 30 分間熱処理したリボン、(b)に 800℃で 2 時間熱処理したリボンの表面写真を示す。リボンの厚さは 0.065 mm、幅 9.6 mm である（液体急冷薄片機：日新技研 NEA-A05、銅製ロール回転数：2600 rpm、噴射ガス圧：0.06 MPa）。本合金は 700℃-30 分間以上の熱処理で形状記憶効果が大きく向上するが、高温で長時間の熱処理を行うと飽和磁化が下がり、この

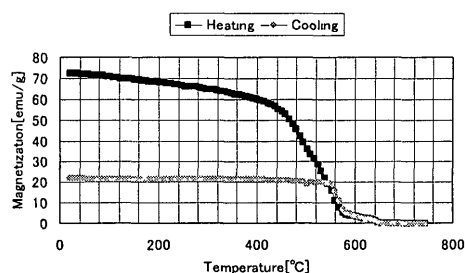


(a) 600°C for 30 minutes

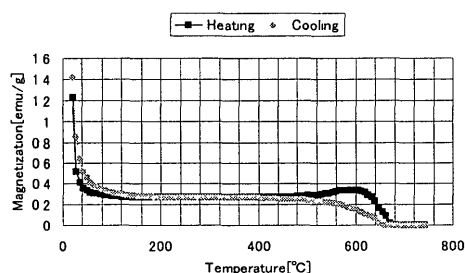


(b) 800°C for 120 minutes

Fig. 3 Surface structure of the ribbons annealed at 600°C for 30 minutes and at 800°C for 120 minutes.



(a) Spun ribbon



(b) Ribbon annealed at 800°C for 10 minutes

Fig. 4 Magnetization versus temperature for the spun ribbon and after annealing at 800°C for 10 minutes under the applied field of 200 Oe.

場合にも形状記憶効果と強磁性の特性は相反する傾向を示した。Fig. 3(b)に示す 800°C で 2 時間熱処理したリボンでは 12 emu/g まで磁化が低下した。熱処理後の示差熱分析ではオーステナイトフィニッシュは 233 °C, マルテンサイトスタートは -52°C であった。

磁化特性を振動試料型磁力計 (理研電子 NEA-A05) で測定した結果を Fig. 4 に示す。図のようにキュリー温度は 650°C 程度で, Fig. 4(a) のように加熱から冷却過程で磁化の低下が見られる。Fig. 4(b) の 800 °C で 2 時間熱処理したリボンでは, 60°C 付近で一旦強磁性から弱磁性に変化する変態点を有し, この傾向は 700°C (30 分間) 以上の熱処理条件で得られた。

2.3 強磁性元素の効果

強磁性元素 (Co, Ni) の効果を明らかにするため, Table 1~3 に示す試料の特性を比較する。試料は, 強磁性形状記憶合金 $\text{Fe}_{62}\text{-Cr}_{13}\text{-Co}_{10}\text{-Ni}_7\text{-Si}_6\text{-Mn}_2$ [Wt%] から Ni を取り去り Fe-Cr-Co-Si-Mn において Fe-Cr の割合を変化させたもの (Series-A), Cr-Co-Si 比を一定に保ち同様に Fe-Mn の割合を変化させたもの (Series-B), Ni だけでなく Co も取り去り Fe-Mn を変化させたもの (Series-C), 薄帯化を実現するため B を添加し Cr を 10 Wt% または 11 Wt% に固定かつ Si を 5 Wt% または 6 Wt% に固定し Fe-Mn を変化させたもの (Series-D), $\text{Fe}_{62}\text{-Cr}_{13}\text{-Co}_{10}\text{-Ni}_7\text{-Si}_6\text{-Mn}_2$ [Wt%] から Co を取り去ったもの (Series-E, Series-F) である。Series-A~F において形状記憶効果 SME[%], 飽和磁化 M_s [emu/g] を測定した。形状記憶効果 SME[%] は, リボンを真っ直ぐ直線状に形状記憶させた後, 室温において 45 度に折り曲げ, それを加熱し元に戻る割合によって評価したものである[10,11]。リボン作成条件は, 銅製ロール回転数を 2000 rpm, 噴射ガス圧を 0.11 MPa とし, 厚さは約 0.3 mm であった。

Fig. 5(a) に示す Series-A は強磁性形状記憶合金 $\text{Fe}_{62}\text{-Cr}_{13}\text{-Co}_{10}\text{-Ni}_7\text{-Si}_6\text{-Mn}_2$ [Wt%] から Ni を 7 Wt% 取り去り, 取り去った Ni の分を Fe または Cr に振り分けて傾向を見たもので, その結果 Fe の割合を増加させると飽和磁化 M_s の値は増加したが, SME の値は 25 % 以下の小さな値となった。 $\text{Fe}_{62}\text{-Cr}_{13}\text{-Co}_{10}\text{-Ni}_7\text{-Si}_6\text{-Mn}_2$ [Wt%] 合金では SME が約 95 % で熱処理無しでの飽和磁化は約 112 emu/g であったので, 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が分かった。Fig. 5(b) に示す Series-B は $\text{Cr}_{13}\text{-Si}_6$ [Wt%] を固定し, さらに Co を 7 Wt% に固定したもので, 同様に Ni を 7 Wt% に固定した Series-E と対比することで, Co と Ni によってどのような違いが現れるのかを検討した。その結果, Co を 7 Wt% 添加した試料の Series-B の方が Ni を 7 Wt% 添加した試料の Series-E (Fig. 5(d)) に比べ全体的に M_s の値が 120 emu/g

以上と高く、逆に Ni を添加した Series-E の方が SME の高い値 (40 % - 70 %) を示した。このことから Co は主に飽和磁化の上昇に大きく影響していることが分かった。また逆に Ni は飽和磁化の値にはほとんど影響しないが (120 emu/g 以下)、形状記憶効果を高めることに大きく貢献していることが分かった。

以上検討した Series-A, -B では磁気特性は比較的良いものの、いずれも形状記憶効果があまり高くないことから、形状記憶効果の源と考えられる Fe-Mn-Si 合金が液体急冷法で作成された場合においても高い形状記憶効果を示すのかということも並行して検証した。Series-C では Ni だけでなく Co も取り去り Fe-Si-Mn に耐食性を持たせるための Cr のみを添加した試料において Mn の値を増加させたものである。また、Mn の割合が 14 Wt% を超えるとリボンの作成が困難となったのでさらに B を 0.2 Wt% 添加することによってリボンを作成した (Series-D)。Fig. 5(c)における Mn が 24, 26 Wt% の試料において高い SME の値(100 %)を示し、Fe-Mn-Si-B 合金は液体急冷法により作成されたりボンにおいても高 Mn で優れた形状記憶効果を示すことが分かった。本合金はこれまで、薄帯化が困難とされていた高 Mn 領域の Fe-Mn-Si 合金を B の添加により可能としたものである。しかしながら、SME の値が増加し形状記憶効果が上がると、それに相反して飽和磁化 Ms の値が減少していく特性をもっている。

Fig. 5(d)に示す $\text{Fe}_{62}\text{-Cr}_{13}\text{-Co}_{10}\text{-Ni}_7\text{-Si}_6\text{-Mn}_2$ [Wt%] から Co を 10 Wt% 取り去り、その分を Fe と Mn に振り分けて傾向を調べた結果の Series-E では Mn の増加に伴い SME の値が 70 % 近くにまで高くなった。しかし、 $\text{Fe}_{62}\text{-Cr}_{13}\text{-Co}_{10}\text{-Ni}_7\text{-Si}_6\text{-Mn}_2$ [Wt%] 合金と比較すると形状記憶効果の特性は若干悪くなっている。Series-E において Mn が 7 Wt% の試料が SME の値が 68 % と最も高くなったことから $\text{Mn}_7\text{-Ni}_{10}\text{-Si}_6$ [Wt%] を一定にし、Fe-Cr の割合を変化させたものが Series-F である。Fig. 5(e)のように、形状記憶効果 SME の値が 80 % 程度まで高くなり改善がみられたが、Fe が 63 Wt% を超えると急激に Ms の値が 115 emu/g から 20 emu/g まで減少する傾向がみられた。本試料で Cr が 8 % 以下の場合には酸化の影響が顕著であった。

2.4 希土類元素の添加による強磁性化

同様にして Fe-Mn-Si 系をベースとして 1 % 程度の希土類元素の添加による強磁性化を検討した。一例として Table 4 に示す Sm を添加した場合の熱処理前の形

Table 1 Chemical component of Series-A and -B.

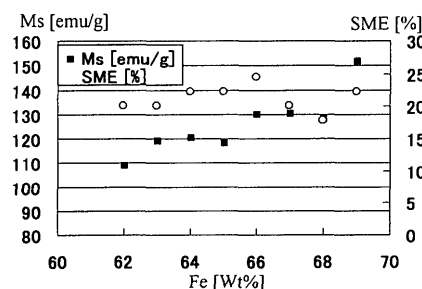
	Element	Fe	Cr	Co	Si	Mn
Series A		62	20			
	Weight%			10	6	2
		69	13			
Series B		59				15
	Weight%		13	7	6	
		72				2

Table 2 Chemical component of Series-C and -D.

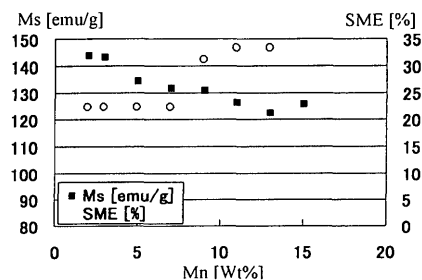
	Element	Fe	Cr	Si	Mn	B
Series C		72			12	
	Weight%		10	6		-
		78			6	
Series D		58.3	10	5	14	
	Weight%					0.2
		78	11	6	26	

Table 3 Chemical component of Series-E and -F.

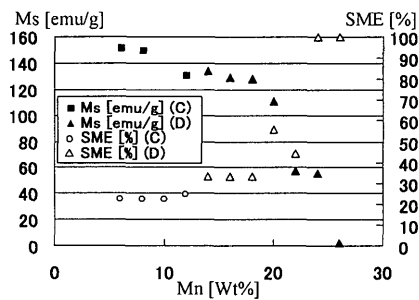
	Element	Fe	Cr	Ni	Si	Mn
Series E		59				15
	Weight%		13	7	6	
		69				5
Series F		60	17			
	Weight%			10	6	7
		70	7			



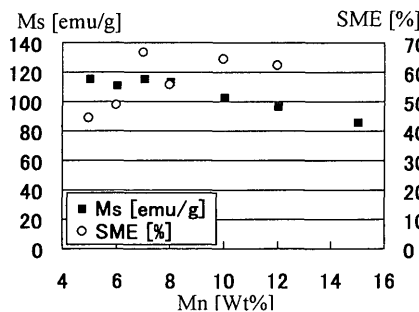
(a) Series-A, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{82}\text{Co}_{10}\text{Si}_6\text{Mn}_2$



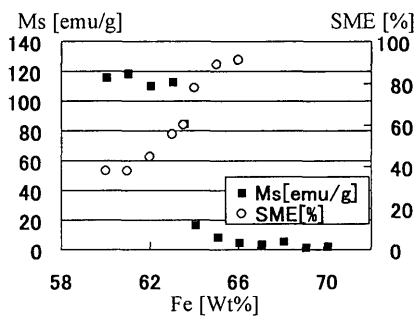
(b) Series-B, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{74}\text{Cr}_{13}\text{Co}_7\text{Si}_6$



(c) Series-C ($\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$)₈₄Cr₁₀Si₆ and
Series-D ($\text{Fe}_{1-x-y-z}\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{Mn}_z$)_{99.8}B_{0.2}



(d) Series-E, ($\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$)₇₄Cr₁₃Ni₇Si₆



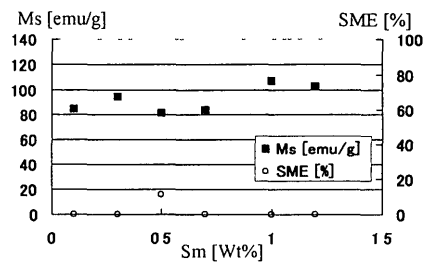
(e) Series-F, ($\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$)₇₇Ni₁₀Si₆Mn₇

Fig. 5 Saturation magnetization and shape memory effect of the sample materials (Series A-F).

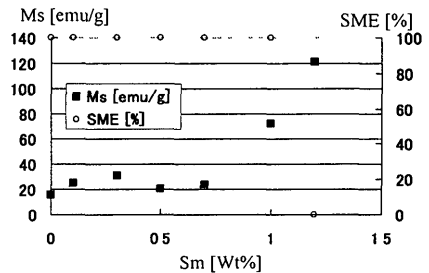
Table 4 Chemical component of Series-G.

	Element	Fe	Cr	Mn	Si	Sm	B
Series G		57.9			4.9	0.1	
	Weight%		10	26			0.2
		58.5			5.2	1	

形状記憶効果 SME[%]並びに飽和磁化 Ms[emu/g]を測定した結果を Fig. 6(a)に示し、形状記憶処理後のそれを Fig. 6(b)に示す。Fig. 6(a)に示すように僅かな Sm の添加により 80 emu/g 以上の飽和磁化が観測されたが、超



(a) As spun



(b) After heat treatment

Fig. 6 Saturation magnetization and the shape memory effect of the sample materials (Series-G: ($\text{Fe}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sm}_y$)_{63.8}Cr₁₀Mn₂₆B_{0.2}).

急冷後では形状は記憶されておらず SME は殆ど 0 % であった。1000 °C-40 秒で直線状に形状記憶した材料では、Fig. 6(b)に示すように、高い SME の値(100 %)を示したが、飽和磁化は 20 emu/g 程度まで減少した。Sm が 1 % を超えると磁化は増加傾向を示したが、急激に SME が減少して、形状記憶効果を示さなくなった。他の希土類元素の Nd, Dy, Ho でも同様な傾向となった。Table 4 に示す試料を液体急冷で作製するためには結晶粒を小さくする効果のある B の添加が 0.2 Wt% 必要であった。

3 誘導加熱材料

Fig. 4(b)に示したような磁気変態を利用すれば、インテリジェントな誘導加熱材料を実現することができる。磁気変態点より低い温度では高い透磁率をもち、変態点以上では常磁性または低い透磁率をもつので、変態点以下の温度ではインダクタンスが大きく磁束の結合係数が大きいので高い加熱効率を得ることができる。加熱温度が磁気変態点を超えると透磁率が低下して過熱対象には電力が供給されず、温度の上昇が押えられる。さらに温度が低下すると今度は透磁率が上昇して電力が供給されるため加熱温度を一定に保つことが可能となる。すなわち双方向の自己修復機能となる。

著者らは、強磁性の Fe-Si に耐腐食性の Cr を加え、

キュリー点制御のため Mn の添加を検討してきたが、さらに耐腐食性のよいステンレス SUS430 ($\text{Fe}_{80.06}\text{-Cr}_{18}\text{-Mn}_1\text{-Si}_{0.75}\text{-C}_{0.12}\text{-P}_{0.04}\text{-S}_{0.03}$: キュリー温度 680°C) に Mn を添加して変態点の制御を検討した。Fig. 7 に示すように Mn の添加量を増していくとキュリー温度はほぼ Mn 添加量に比例して低下した。飽和磁化も同様に低下するが、Mn が 40% 以上ではその割合が大きくなっている。実用化のためにはキュリー温度が 100 °C ~ 300°C 程度の範囲となるものが好ましいが、開発した本材料では磁化が減少する欠点がある。より高透磁率と

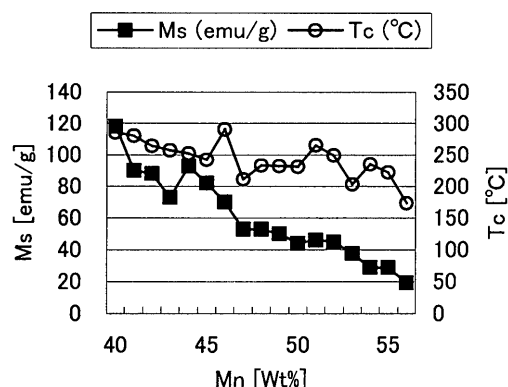


Fig. 7 Saturation magnetization and the Curie temperature depending on Mn-content.

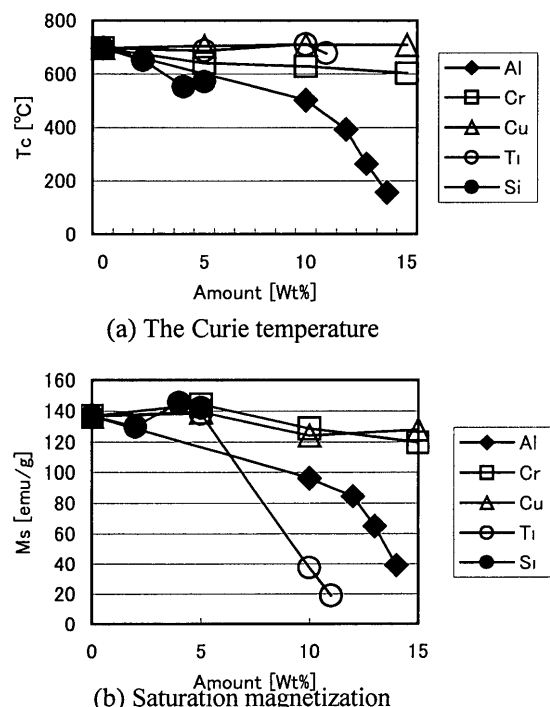


Fig. 8 Saturation magnetization and the Cure temperature depending on amount of additives.

なるものを目標としていくつかの添加元素の影響を検討した結果を Fig. 8 に示す。ステンレスと類似の特性を保ちながら微量の添加でキュリー温度の制御ができることが必要であり、伸びや硬さなどの機械的性質並びに生産性の観点での問題がまだ多く残されている。

4 結言

本論文では Fe-Mn-Si 形状記憶合金の薄帯化による特性制御と元素添加による強磁性的機能付加の検討の中で開発した強磁性形状記憶合金について述べた。また、キュリー温度などの磁化の温度依存性を利用したインテリジェント誘導加熱材料のアイデアを紹介した。強磁性的性質と形状記憶効果は相反する傾向を示したが、多機能材料としての実現は可能で、今後の特性の改善が期待できる。また、インテリジェント誘導加熱材は病院やホテル等での火災防止の観点から開発が待たれている。

参考文献

- [1] M. Szpryngacz, M. Enokizono, T. Todaka, Magnetization in Fe-Mn-Cr-Ni-Co-Si Shape Memory Alloy, *Journal of Magnetism and Magnetic Marerials*, Vol. 254-255, pp. 410-412, 2003.
- [2] 福田, 掛下, 竹内, 岩尾, 強磁性形状記憶材料における結晶学的ドメインの磁場制御と磁歪, 日本応用磁気学会誌, Vol. 26, No. 8, pp. 925-931, 2002.
- [3] 戸伏, 田中, 堀川, 松本, 形状記憶材料とその応用, コロナ社, 2004.
- [4] 宮崎, 佐久間, 渋谷, 形状記憶合金の特性と応用展開, シーエムシー, 2001.
- [5] M. Szpryngacz, M. Enokizono, T. Todaka, Magnetic Property of Fe-Ni-Co-Ti Shape Memory Alloy, *Applied Electromagnetics and Mechanics*, JSAEM, Vol. 9, pp. 439-440, 2001.
- [6] T. Kanada, M. Enokizono, Magnetization and Shape Memory Effect of Ferromagnetic Shape Memory Alloy Wire, *IEEE Trans on Magn.*, vol.35, No. 5, pp. 3403-3405, 1999.
- [7] 金田, 榎園, 傾斜形状記憶材料への試み, 日本 AEM 学会誌, Vol. 8, No. 1, pp. 61-66, 2000
- [8] 大塚, 鉄系形状記憶合金, 金属, Vol. 3, pp. 29-33, 1990
- [9] H. Otsuka, Fe-Mn-Si Shape Memory Alloys, *Proceedings of Mat Res Soc Symp.*, Vol. 246, pp. 309-320, 1992.
- [10] 金田, 榎園, 鉄系磁気形状記憶合金薄帯の磁気特性と形状記憶効果, 電気学会論文誌 A, Vol. 119, pp. 522-526, 1999.
- [11] T. Todaka, M. Szpryngacz, M. Enokizono, Transformation Behavior of Fe-Cr-Ni-Si-Mn Ferromagnetic Shape Memory Ribbon, *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, IOS-press, Vol. 19, No. 1-4, pp. 149-152, 2004.