

巨大磁歪を有する Fe-Ga 固溶体合金の振動減衰能評価と制振材料開発

研究代表者 京都大学工学研究科材料工学専攻 助教授 沼倉 宏

共同研究者 メリーランド大学材料科学科 教授 マンフレッド・ウティック

1. 緒言

数年前に、Fe-Ga 固溶体合金の磁歪が純鉄よりも 1 桁大きいことが見出された^[1-3]。以来、この大きな磁歪の物理的起源についての理論的研究とともに、磁場駆動アクチュエータとして応用することを目的とした研究・開発が進められている^[4-6]。この合金は加工性がよく安価で、且つキュリー温度は 700°C は下回らないので、広い温度範囲でその大きな磁歪を活かした応用の可能性がある。

一般に、磁歪の大きな強磁性体は磁気弾性相互作用による力学的エネルギーの損失(振動減衰能)が大きく、高減衰能材料として利用できる。この力学損失は磁気弾性ヒステリシスと呼ばれ、外部応力が加えられるとその応力の向きに応じて磁壁が動いて磁区構造が変化することにより生ずる。この機構による強磁性体の減衰能 Q^{-1} の大きさは、磁歪の三乗に比例するとされている^[7]。Fe-Ga 合金の磁歪はたとえば組成 18% Ga では 200 ppm を越えるので、磁気弾性効果による減衰能は従来の磁歪が高々 100 ppm 程度の制振合金よりもかなり高いことが予想される。そこで本研究では、制振材料開発の基礎研究として、いくつかの組成の Fe-Ga 合金の動的弾性・擬弾性特性を広い温度範囲にわたり実験的に調べた。

2. 実験方法

純鉄と純ガリウム素材からアーク溶解により 3 種の Fe-Ga 固溶体合金母材(多結晶)を作製した。公称組成は 6, 12 および 17 mol % Ga である。電子プローブ微小分析により調べた組成はそれぞれ 5.6, 12.0 および 17.1 mol % Ga であった。これらの組成における飽和磁歪 $(3/2)\lambda_{100}$ の大きさは、報告されているデータ^[1]によればそれぞれ 7.7×10^{-5} , 2.0×10^{-4} , 3.1×10^{-4} である(純鉄の値は 3.1×10^{-4})。以後、これらの合金から作製した試料を公称組成で 6Ga, 12Ga, 17Ga と呼ぶことにする。寸法 1 mm × 1 mm × 30 mm の棒状試料を切り出し、真空中 1000°C で 24 h 焼鈍した。こののち、不純物として含まれている炭素・窒素の濃度を低減することを目的とし、湿水素雰囲気中で 700°C で 24 h 熱処理した。Fe-Ga 系の状態図によれば 17Ga 試料では徐冷すると Fe₃Ga 化合物相が析出する可能性があるため、この組成の試料は水素中熱処理ののち真空中で 720°C から 0°C に焼き入れた。

各試料の動的剪断弾性率と力学損失を、逆吊りねじり振り子型の装置 2 台を用いて測定した。自由減衰法専用の装置では液体窒素温度から室温をやや越える温度まで、サブレゾナンス強制振動

法と自由減衰法両方の測定ができるもう1台の装置では、室温から約900°Cまでの温度範囲の測定を行った。共振振動数は前者では約1 Hz、後者では約100 Hzであり、後者の強制振動法での測定における振動数範囲は 10^{-4} から 10^{+1} Hzである。

3. 実験結果と考察

3.1. 低温における力学損失

図1に、共振振動数約1 Hzの自由減衰法で-190°Cから130°Cまで測定した各試料の共振振動数 f の自乗と力学損失 Q^{-1} を示す。振動数は-190°Cにおける値に規格化してある。また、共振振動数の自乗は試料の弾性率(この場合は剪断弾性率、すなわち剛性率 G)に比例する。これらの測定は、初期歪振幅 4×10^{-6} で、温度変化速度1.2 K/minで行った。いずれの試料においても、力学損失の大きさはよく焼きなました純鉄における一般的な値(10^{-3} 程度)を大きく越え、また温度によらずほぼ一定の値をとる。図としては示さないが、室温で強制振動法により 10^{-4} Hzから 10^{+1} Hzの範囲で測定した結果、力学損失は振動数にもほとんど依存せず一定であった。以上の結果は、これらの試料の力学損失は磁壁移動により生ずる磁気弾性ヒステリシス効果であることを示している^[7-9]。

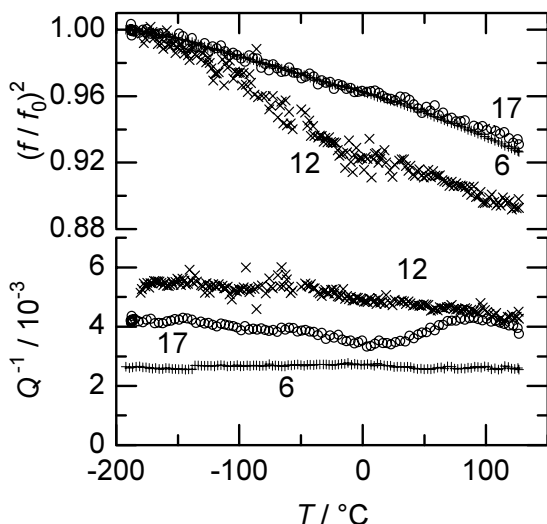


図1. 共振自由減衰法で測定した力学損失 Q^{-1} と共振振動数 f (最低温の値に規格化)の自乗. 数字は各試料の公称Ga濃度.

次に、共振振動数と力学損失が外部磁場によりどのように変化するかを調べた。そのうちの17Ga試料についての結果を図2に示す。ねじり振動の軸方向(棒状試料の長手方向)に16 kA/m(200 Oe)の静磁場を加えると、力学損失は一様に 4×10^{-3} から 6×10^{-4} に低下し、振動数は5%ほど上昇する。振動数の上昇は力学損失の低下に伴うもので、非弾性歪が小さくなると見かけの弾性率が高くなることに対応する。続いて図3には、同じ17Ga試料における歪振幅と力学損失・共振振動数の

関係を示した。データ 1 と 2 はそれぞれ 23°C と -184°C において磁場を加えずに測定した結果である。これらにおいては、磁気弾性ヒステリシスによる力学緩和の理論^[8,9]が示すとおり、力学損失は歪振幅にほぼ比例して増大する。データ 3 は -184°C において 16 kA/m の静磁場を加えた状態で測定したもので、この場合は力学損失は常に小さく歪振幅の大きさを変えてもほとんど変わらない。以上、図 2 と図 3 に示した挙動は、観測された力学損失が磁気弾性ヒステリシスによるものであることを明瞭に示している。これらの実験で加えた外部磁場の大きさ(16 kA/m)は純鉄あるいは軟鋼の巨視的磁化を飽和させるのに十分な大きさであり、この磁場下では磁壁は一部は限界まで移動、一部は消失して、磁区構造は粗となりその状態で固定されていると考えられる^[7]。このため、磁壁移動に起因する力学損失は著しく低下する。

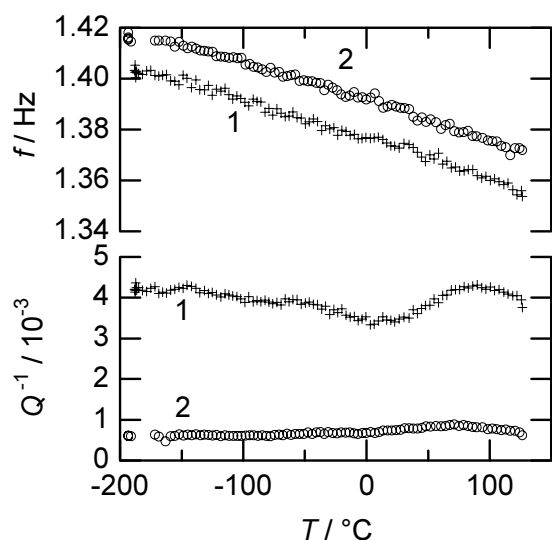


図 2. 共振自由減衰法で測定した 17Ga 試料の力学損失 Q^{-1} と振動数 f . データ 1: 磁場なし. 2: 静磁場 16 kA/m (200 Oe).

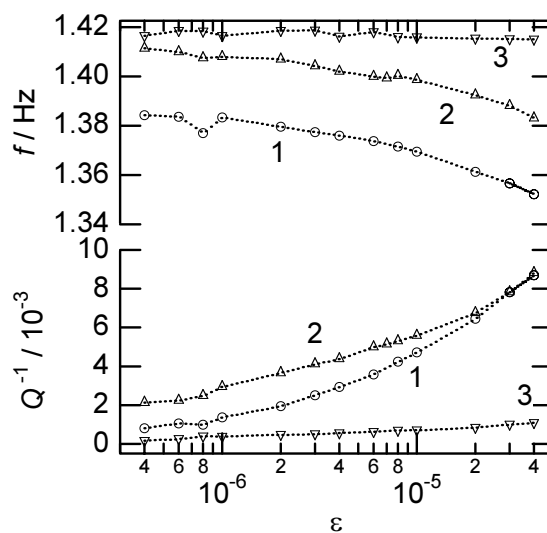


図 3. 共振自由減衰法で測定した 17Ga 試料の力学損失 Q^{-1} および振動数 f と歪振幅 ε との関係。データ 1: 温度 23°C, 磁場なし。データ 2: 温度 -184°C, 磁場なし。データ 3: 温度 -184°C, 静磁場 16 kA/m.

ところで図 1 に示した実験結果においては予想に反して 17Ga の力学損失は 12Ga よりも小さく、3 種の合金の力学損失の大きさは磁歪の大きさに必ずしも対応していない。この原因としては、内部応力、微細組織、不純物の影響などが考えられる。17Ga 試料は化合物相の析出を防ぐために高温から焼き入れたので、その際の熱応力で歪つまり内部応力が導入されたかもしれない。内部応力は

一般に磁壁移動を妨げるので、17Ga 試料では磁歪は大きいにもかかわらず残留応力によって磁気弾性ヒステリシスが小さくなっている可能性がある。逆に、もし焼き入れの速さが十分でなかったとすれば、化合物相が析出してその析出粒子が磁壁移動の障害となることもありうる。同様に、不純物原子も磁壁を固着し、磁壁の易動度を低下させる。図 1 の 17Ga の力学損失のスペクトルで 100°C 付近にピークが認められるが、これは試料中に残存している固溶炭素原子によるスヌーク緩和と推定される。3種の合金には同じ水素中熱処理を施したが、Ga 濃度の最も高い 17Ga 試料では炭素の除去が不十分であった可能性がある。

3.2. 高温における力学損失

図 4 に、強制振動法で測定した 17Ga 試料の高温における力学損失 Q^{-1} と剪断弾性率 M を示す。振動数は 1 Hz、歪振幅は 1×10^{-5} 、温度変化速度は 2 K/min である。なお、ここで使用した装置では弾性率の絶対値は求められず、図に示した M の値は任意単位の相対値である。第 1 回目の昇温測定(データ 1)では、 10^{-2} 近い力学損失は 250°C 付近まではその大きな値を保つが、300°C 付近で 1桁ほど小さくなる。このとき、弾性率はこれに対応して上昇する。この挙動は強磁性体の磁気弾性ヒステリシス(ΔE 効果)がキュリー温度に近づくときに消失するときの様相^[7]に一見似ている。しかし、この合金のキュリー温度は 720°C 付近で 300°C を越えても依然として強磁性なので、物理的起源は異なるはずである。この挙動の原因はいまのところ不明である。このうち 400°C を越えると力学損失は急激に上昇し始める。これは 600°C 付近で極大となる緩和ピークの立ち上がり部分だが、これは本研究報告の主題から外れるのでその説明は割愛する。続く降温時の測定においては(データ 2)、400°C より低い温度範囲では力学損失は昇温時とは異なり 10^{-3} 程度の小さな値にとどまる。

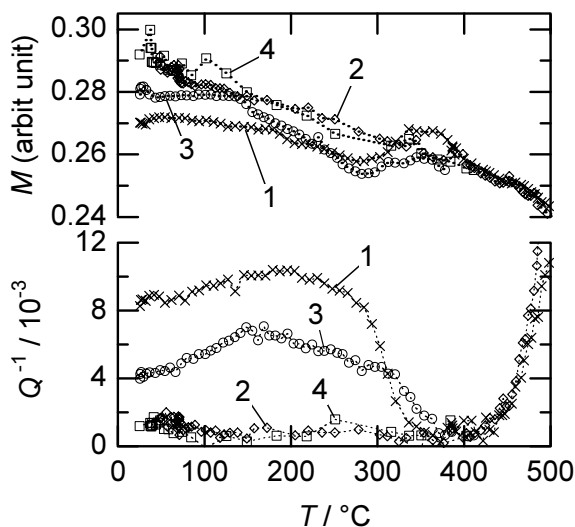


図 4. 振動数 1 Hz の強制振動法で測定した 17Ga 試料の力学損失 Q^{-1} と剪断弾性率 M (任意単位の相対値)。データ 1: 最初の昇温測定。データ 2: 続く降温測定。データ 3: 室温で試料を消磁したのちに行った 2 回目の昇温測定。データ 4: 続く降温測定。

この最初の昇温-降温サイクルののち、強い永久磁石を使って室温で試料に消磁を施してみたところ、 Q^1 が 4×10^3 すなわち昇温前の半分程度の値にまで上昇(回復)した。こののちの2回目の昇温-降温サイクル(図4のデータ3と4)における挙動は1回目のサイクルと定性的には同様で、昇温の際は 300°C 付近でやはり力学損失が急激に低下し、降温の際は小さな値にとどまった。以上の結果を総合して考えると、昇温の際の 300°C 付近における Q^1 の急激な低下は、磁気弾性ヒステリシスに寄与する 90° 磁壁が消失したか、自発的に安定位置に再配置したか、あるいはピン留めされるなどして動けなくなったために起こったと考えられる。こののち室温で試料を消磁し磁壁を強制的に大きく動かしたことによって再び磁壁が導入されたか可動状態になったかして、その結果磁気弾性ヒステリシスが復活したものと解釈できる。この挙動に関しては、今後詳しい実験を行ってそのメカニズムを明らかにする必要がある。

3.3. 他の材料との振動減衰能の比較

磁歪の大きな鉄基固溶体合金は加工性は良く、力学的強度が高く、かつ広い温度範囲で使用できるので、汎用性の高い制振材料となりうる。表1には、純鉄、いくつかの鉄基二元固溶体合金と Fe-Ga 合金の磁歪および室温における振動減衰能(力学損失)の典型的な値を示した。力学損失の大きさは歪振幅に依存するが、表には歪振幅が 10^{-5} 程度と 10^{-4} 程度における値を並記した。本研究でも認められたように磁気弾性ヒステリシスによる Q^1 の大きさは歪振幅 ε に比例して大きくなるが(図3)、歪振幅が 10^{-4} 程度で最大になり、それを越えると小さくなることが多くの鉄合金において見られている^[7,9]。表に示されているように、12Ga と 17Ga の力学損失は大きな磁歪を反映して 10^{-5} の歪振幅ですでに 10^{-2} とかなり大きく、12Ga の場合は歪振幅 10^{-4} では 5×10^{-2} とさらに大きくなる。

表1. 鉄および鉄基合金の単結晶の飽和磁歪 λ_{100} , λ_{111} ^[4,11-13], 多結晶の平均飽和磁歪 $\langle\lambda\rangle = (1/5)(2\lambda_{100} + 3\lambda_{111})$, および 1 Hz のオーダーの振動数域における力学損失 Q^1 . ε は歪振幅.

物質	磁歪 / 10^{-6}			$Q^1 / 10^{-3}$	
	λ_{100}	λ_{111}	$\langle\lambda\rangle$	$\varepsilon \approx 10^{-5}$	$\varepsilon \approx 10^{-4}$
Fe	21	-21	-4	およそ 1	-
Fe-4 Mo	38	-8	12	3 ^[14]	40 ^[14]
Fe-16 Cr	47	-7	15	8 ^[15]	70 ^[15]
Fe-24 Co	76	5	33	7 ^[16]	70 ^[16]
Fe-17 Al	95	-1	37	2 ^[17]	-
Fe-6 Ga	51	-1	9	6	-
Fe-12 Ga	133	-17	43	5 --- 10	50
Fe-17 Ga	207	-12	76	9	-

このように Fe-Ga 固溶体合金の振動減衰能は制振材料として応用するに十分な大きさであることがわかったが、今回の実験結果においては、力学損失は磁歪の三乗に比例するとの理論的予測^[9]ほどではなかった。また、昇温の際の 300°C 付近における力学損失の低下は制振材料として応用するにあたっては不都合である。これら二点はいずれも、結晶粒径と方位分布などの微細組織、不純物の濃度と存在状態、内部応力状態などに支配されているのではないかと考えられる。今後、そのようないわゆる金属組織学的因子が磁区構造と磁壁易動度におよぼす影響を詳しく調べなければならない。

4. 総括

Fe-Ga 固溶体合金の振動減衰能を、6, 12, 17 mol % Ga 多結晶試料を用いて広い温度範囲、振動数範囲、歪振幅範囲にわたって調べた。いずれの組成についても、-190°C から 300°C の温度範囲において力学損失 Q^{-1} の値は 10^{-3} から 10^{-2} 程度で、温度・振動数にはほとんどよらないが、歪振幅にはほぼ比例して増大する。このような挙動から、この力学損失は磁気弾性ヒステリシスによるものと考えられる。大きな磁歪から予想されたようにこれらの合金(特に 12Ga と 17Ga)の振動減衰能は大きく、制振合金として有望である。しかし実用材料を開発するには金属学的因子と減衰能の関係をさらに詳しく調べる必要がある。

謝辞

本研究の主要部分は、京都大学大学院生 石本 学 氏の工学研究科材料工学専攻における修士課程の研究課題として行われた。

文献

- [1] A. E. Clark, J. B. Restorff, M. Wun-Fogle, T. A. Lograsso, D. L. Schlagel, IEEE Trans. Mag. 36 (2000) 3238-3240.
- [2] A. E. Clark, M. Wun-Fogle, J. B. Restorff, T. A. Lograsso, J. R. Cullen, IEEE Trans. Mag. 37 (2001) 2678-2680.
- [3] J. R. Cullen, A. E. Clark, M. Wun-Fogle, J. B. Restorff, T. A. Lograsso, J. Mag. Mag. Mater. 226-230 (2001) 948-949
- [4] A. E. Clark, K. B. Hathaway, M. Wun-Fogle, J. B. Restorff, T. A. Lograsso, V. M. Keppens, G. Petculescu, R. A. Taylor, J. Appl. Phys. 93 (2003) 8621-8623.

- [5] G. D. Liu, L. B. Liu, Z. H. Liu, M. Zhang, J. L. Chen, J. Q. Li, and G. H. Wu, Y. X. Li, J. P. Qu, T. S. Chin, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2124-2126.
- [6] N. Srisukhumbowornchai, S. Guruswamy, *Metall. Mater. Trans. A* 35 (2004) 2963-2970.
- [7] R. De Batist, *Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids*, North-Holland Publ., Amsterdam, The Netherlands, 1972, pp. 430-438.
- [8] M. Kornetzki, *Zeit. Phys.* 121 (1943) 560-572.
- [9] J. Degauque in: R. Schaller, G. Fantozzi, G. Gremaud (Eds.), *Mechanical Spectroscopy Q^{-1}* , Trans Tech Publ., Uetikon-Zuerich, Switzerland, 2001, pp. 453-482.
- [10] P. Astie, J.-P. Peyrade, J. Garigue, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* 275 (1972) Ser. C, 1177-1180.
- [11] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publ., Reading, MA, USA, 1972, p. 258.
- [12] R. C. Hall, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 1037-1038.
- [13] R. C. Hall, *J. Appl. Phys.* 30 (1959) 816-819.
- [14] H. Masumoto, S. Sawaya, M. Hinai, *Trans. Japan Inst. Metals* 18 (1977) 581-584.
- [15] H. Masumoto, S. Sawaya, M. Hinai, *Trans. Japan Inst. Metals* 20 (1979) 409-413.
- [16] H. Masumoto, S. Sawaya, M. Hinai, *Trans. Japan Inst. Metals* 19 (1978) 312-316.
- [17] D. B. Fischbach, *Acta Metall.* 10 (1962) 319-326.