急冷 CoFe 合金薄帯の磁気・磁歪特性に及ぼす熱処理・圧延効果

Heat Treatment and cold-rolled Effect on Magnetic・Magnetostrictive Properties in Rapidly Co-Fe Alloy ribbon

木村 奈津子^{*1}(会員), 久保田 健^{*1}, 古屋 泰文^{*1}(会員)

Natsuko KIMURA (Mem.), Takeshi KUBOTA, Yasubumi FURUYA (Mem.)

Co-rich Co-Fe alloy is known to possess of high saturation magnetostriction, high Curie temperature and good mechanical property. In this study, the rapidly solidified Co₇₅Fe₂₅ alloy were studied for appearance further large magnetostriction due to change in both of the structure and the texture by a combination of heat treatment and cold-rolling. The Co-Fe alloy ribbons were produced by a single Cu-roller rapid solidification, and subsequently annealed at 973-1023K for 1h in vacuum atmosphere after rolling. For evaluation of the heat treatment effect and the rolling effect, magnetic properties such as magnetization, coercivity, magnetostriction and susceptibility were measured as well as crystal structure. As a result, enhancement of magnetostriction improved due to combination of cold-rolling and annealing because precipitating appearance of fcc phase decreased, and also magnetostrictive susceptibility improved caused by enhancement of magnetostriction reached to about 2 times. Additionally the coercivity of annealed specimens after rolling showed a decreasing tendency compared with that of without rolling.

Keywords: Cobalt, Iron, magnetostriction, annealing, magnetic property, cold-rolling, rapidly solidified alloy.

(2015 年 10 月 20 日受付)

1 緒言

磁歪材料 (Magnetostrictive Material) は, 磁場を印加して磁化させたときに歪み (磁歪) を生じ, また逆に応力・歪により磁化を変化 (逆磁歪) させることが可能な材料である. 磁歪材料の機能性を生かした技術として逆磁歪式トルクセンサや圧電素子, ならびに複合した圧電磁歪複合センサ, さらに振動発電がある[1]. このような磁歪現象を利用している技術には, 下記の2式から高磁歪感受率 d (高磁歪 λ) を有する材料が必要不可欠である[2].

$$S = dH + cT \quad (1)$$

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

ここで d : 磁歪感受率 $((\Delta\lambda/\lambda)/\Delta H)$, $(\Delta\lambda/\lambda)$: 磁歪, S : ひずみ, B : 磁束密度, H : 磁界強度, T : 応力, c : 弾性コンプライアンス, μ : 透磁率である.

Co 過剰域における Co-Fe 合金は, 高磁歪を有し, 高飽和磁化, 高キュリー温度, 高強度・高延性であることから, 新磁歪材料として期待されている[3]. Co-Fe 合金は Fig. 1 の平衡状態図に示す太線のモルフォトロピック相境界 (fcc+bcc 混相と bcc 単相) 付近で適切な

熱処理を施すことにより高磁歪を発現する. その一方で fcc 相が析出することは磁化や磁歪を低下させる要因となっている[4, 5]. 本研究では急冷凝固法を用いて 50~100 μ m 厚みの Co-Fe 薄帯を作製し, 高磁歪化および高磁歪発現機構の究明を試みた. 急冷凝固法は溶湯の凝固過程において熱流は一軸的であって柱状晶の形成が見込め, 結晶を配向させることから高磁歪化が期待できる[6]. しかしながら作製した急冷薄帯は, Fig. 2 に示すように柱状晶の形成はみとめられるものの全体としては粒状結晶粒からなり強配向組織をえるには至らなかった. 熱処理前後の XRD を Fig. 3 に示す. Fig. 3 から急冷後の試料 (as-quench) は bcc 単相であった. fcc 相の析出は 730°C からみられ, 750°C と高温になるにつれ, fcc 相のピーク強度は増していた. また, Fig. 4 に示す磁歪曲線において, 傾きで定義される磁歪感受率に大きな変化はみられず, 飽和磁歪は fcc 相の析出が増えるにつれ減少する傾向がみられた.

そこで, ロール圧延により試料を 50% 減肉したうえで熱処理を施し, 応力除去および再結晶による組織・配向制御を図ることにより高磁歪化を目指した. 圧延法はバルク材にてすべり面効果による配向と fcc 相の析出を抑えることで結果として高磁歪を発現すると報告されている[7]ことから, 急冷凝固薄帯においても有用であると考えられる.

連絡先: 木村 奈津子, 〒030-0813 青森県青森市松原 2-1-3, 弘前大学北日本新エネルギー研究所,
e-mail: kimura-n@hirosaki-u.ac.jp

^{*1} 弘前大学

Fig. 1 Phase diagram of Co-Fe alloy. Bold line means Morphotropic phase boundary (fcc + bcc mixed phase and bcc single phase).

Fig. 2 Microstructure photograph of the rapidly solidified $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ alloy ribbon (thickness=70 μm) at a typical cross section of thickness direction by an optical microscope.

2 実験方法

合金組成は $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ として検証を行った。CoFe 合金は、アーク溶解法を用いて母合金を準備し、銅単ロール型急凝固装置により薄帯を作製した。このとき、銅ロールの回転速度を変化させることにより異なる薄帯厚み ($t=50, 70, 100\mu\text{m}$) の試料を作製した。その後、圧延率 50% の圧延を施し真空封入し、マッフル炉を用いて熱処理 (700°C, 730°C, 750°C, 1h 保持) 後、氷水内で急冷した。

2.1 磁化特性評価

磁気特性評価には振動試料型磁力計 (VSM: Vibrating Sample Magnetometer) を用いて磁化曲線 (磁化-磁場ヒステリシス曲線: M-H Loop) を測定し、その結果を解析することで得た。本研究で用いる試料は薄帯であり、その形状、アスペクト比はほとんど変わらないため、

Fig. 3 XRD profiles for the ribbons in an as-quenched and various annealed states. Circle and rhomboid symbols show the peak of bcc and fcc phases, respectively.

Fig. 4 Magnetostriction curves for the rapidly solidified $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ alloy ribbon in an as-quenched and various annealing states.

反磁場の影響はほとんど同一であるとし、これを除外して以降を議論している。試料は $\phi 4\text{mm}$ に打ち抜いた薄帯を 10mg 強となるように 3~4 枚重ねて接着した。最大印加磁場は $\pm 398\text{kA/m}$ ($\pm 5\text{kOe}$) とし、ステップ数は広域 ($\geq \pm 8\text{kA/m}$) では 2.4 kA/m (30Oe)、ゼロ磁場近傍 ($< \pm 8\text{kA/m}$) では 0.08 kA/m (1Oe) とした。測定結果から飽和磁化 M_s 、残留磁化 M_r 、保磁力 H_c 、磁化率 χ を求めた。

2.2 磁歪特性評価

試料の印加磁場による磁歪挙動の測定には、歪ゲージ法を用いた。印加する磁場は VSM の電磁石を用い、最大印加磁場は $\pm 238\text{kA/m}$ ($\pm 3\text{kOe}$) とした。磁場印加

Fig. 5 Schematic diagram of magnetostriction measurement by strain gauge method for ribbon sample.

時の試料の磁歪（伸縮変化）の計測には、1 軸式の歪みゲージと動ひずみアンプならびに高速データロガーを用いた。測定試料は $\phi 4\text{mm}$ 打ち抜き薄帯の両面（急凝固装置ロール接触面：contact surface，ロール非接触面：free surface）に、ゲージの貼付位置が薄帯長手方向に平行になるように接着した。Fig.5 に示すように磁場印加は薄帯長手方向が磁場に平行（ $H_{\parallel}$ ：longitudinal direction）と垂直（ $H_{\perp}$ ：transverse direction）な場合の 2 パターンを測定し、4 点の測定結果から下記の式を用いて、磁歪曲線を算出し磁歪 λ を求めた[8].

$$\lambda_{H_{\parallel}} = \frac{(\lambda_{H_{\parallel} \text{ contact}} + \lambda_{H_{\parallel} \text{ free}})}{2} \quad (3)$$

$$\lambda_{H_{\perp}} = \frac{(\lambda_{H_{\perp} \text{ contact}} + \lambda_{H_{\perp} \text{ free}})}{2} \quad (4)$$

$$\lambda = \frac{2}{3} (|\lambda_{H_{\parallel}}| + |\lambda_{H_{\perp}}|) \quad (5)$$

磁歪曲線の傾きである磁歪感受率は、すべての熱処理試料において便宜的に統一し、印加磁場 16 kA/m における磁歪量を用いて下記 2 式を用いて差分微分（ $d\lambda/dH$ ）により算出した。

$$\frac{\Delta \lambda}{\Delta H} = \lambda \quad (m/m) \quad (6)$$

$$\frac{d}{dH} \lambda(H) = \frac{\lambda - \lambda}{H - H} \left(\frac{m/m}{A/m} \right) \approx \frac{\Delta \lambda}{\Delta H} \rightarrow (A/m)^{-1} \quad (7)$$

16 kA/m に統一した理由として、まず第 1 にすべての薄帯において磁歪は 0 kA/m 付近でなだらかに立ち上がり、16 kA/m 付近で直線的に磁歪が増加しているため、統一比較の計算が容易であったこと、また第 2 に磁歪素子のデバイス利用の一例として 5 MPa における振動を想定した場合、ヤング率 183.8 GPa[9]を用いて概算した磁歪はおおよそ 27 ppm であり as-quench 材

Fig. 6 Photograph for rapidly solidified $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ alloy ribbon after cold-rolling. Upper ribbon is reached to $30\mu\text{m}$ in thickness from $70\mu\text{m}$, and bottom ribbon is reached to $60\mu\text{m}$ in thickness from $100\mu\text{m}$ by cold-rolling. Upper sample is straight shape in compare to curving shape of bottom.

における 16 kA/m 近傍での磁歪量に相当することによる。

2.3 結晶構造解析[9]

熱処理による配向性の評価および構造変化については Cu 線源の X 線回折（XRD）法を用い、連続法で $0-2\theta$ スキャン（ 2θ ：20-120 deg, 8deg/min, ステップ幅 0.02deg）をし、測定結果から半価幅や積分強度を比較し、内部ひずみ、bcc 相と fcc 相の体積比を検証した。格子定数は格子面間隔を回折ピークの角度と Bragg の式を用い、外そう関数と最小二乗法による計算結果より算出して求めた。

3 検証と考察

作製した $t=70, 100\mu\text{m}$ の急冷薄帯の圧延後の概観写真を Fig. 6 に示す。液体急凝固法ではロールの回転速度が速いほど薄く、遅いほど厚い薄帯を作製可能であって、実験方法に示したように回転速度を制御することで試料厚みを変化させた。

まず、 $t=50\mu\text{m}$ では、作製条件を調節しても薄帯には欠けや隙間が生じていた。この要因としては、ロールの回転速度が速すぎたために十分に粘性の低下していない溶解金属では給湯が不均一となり分断されたものと考えられる。また、作製厚みが薄すぎたため高速回転によるガスの巻き込みの影響が大きかったことも考えられる。また $t=100\mu\text{m}$ では圧延ロールの回転軸方向にそりが生じた。この要因として、Fig.2 の写真が示すように、薄帯の片側だけがすり切れた様相を呈しており一様厚みとはなっておらず、また表面の起伏がみられることから、今回使用した圧延機では圧延荷重が均

Fig. 7 Magnetostriction curves for the ribbons in an as-rolled and various annealed states after rolling.

Fig. 8 XRD profiles for the ribbons, upper is for annealed ones without rolling and bottom is for annealed after rolling, (a) 730°C 1h and (b) 750°C 1h.

一に加えられなかったと考えられる。これらは数回試しても同様の結果であって、結晶組織への一様な圧延効果と配向化が見込めないことから、今回は試料としての採用は見合わせた。その一方、 $t=70\mu\text{m}$ においては圧延により $t=30\mu\text{m}$ (圧延率=57%) の表面形状がなだらかで平滑な薄帯試料を得ることに成功した。 $t=70\mu\text{m}$ の圧延後の薄帯の磁歪曲線を Fig. 7 に示す。Fig. 4 と比較すると 700°C 熱処理では圧延により飽和磁歪が減少していたのに対し、730°C、750°C では圧延後の試料は飽和磁歪が増加した。また、磁歪感受率も圧延後に熱処理を施した試料は約 0.20 と圧延前の試料の 0.11 より約 2 倍に向上していた。

Fig. 8 に 730°C および 750°C で熱処理した試料の XRD 結果について $2\theta=43\sim 53^\circ$ 付近を拡大したものを、Fig. 9 に bcc(110) と fcc(111) の積分強度を示す。Fig. 8 の結果

Fig. 9 Integrated intensity of diffraction peak for the free surface of the specimens, the bcc phase (110) and the fcc phase (111) for without/with rolling as a function of annealing temperature.

Fig. 10 Half-width of XRD profiles at the bcc phase (110) for the free surface of the specimens without/with rolling as a function of annealing temperature.

より、730°C では fcc 相の析出に大きな変化はみられないが、750°C では 44° 付近の fcc 相の析出が抑制されている。また、Fig. 9 から熱処理温度が高温側になるにつれ、bcc 相の積分強度は減少した。この時、各状態での配向の度合いに変化はみられなかったことから、bcc の体積分率が減少してゆくことがわかる。

Fig. 10 に各試料における bcc(110) の半価幅の熱処理変化を示す。熱処理前の試料は圧延の有無によらずとも半価幅が大きく、とくに圧延後の試料は圧延による応力が加わっているため半価幅は広がっていた。しかし、熱処理を施したことにより半価幅は小さくなり、薄帯作製時や圧延による応力が除去されたことや、結晶粒径の粗大化が考えられる。また、圧延無しの試料のほうが 730°C、750°C で値が大きかった要因

Fig. 11 M-H loop, (a) full-loops, after-rolling and annealed (730°C 1h) after rolling states, and (b) enlarged part of around 100kA/m for after-rolling and some annealed after rolling.

Fig. 12 The coercivity of without/with rolling sample. After rolling sample is decrease compared with without rolling sample.

Fig. 13 Lattice parameter calculated by XRD results obtained from both the surface of the ribbons, (a) for bcc structure, (b) fcc structure.

として fcc 相の析出を伴う再結晶化による応力が導入されたと考えられる。

Fig. 11(a)に圧延後の試料と圧延後に熱処理 (730°C 1h) した薄帯の磁化曲線を、(b)に圧延後にそれぞれの条件で熱処理した試料の 100 kA/m 付近を拡大した磁化曲線を示す。Fig. 12 に圧延有りと無しの 2 試料を同じ温度で熱処理したときの保磁力の結果を示す。Fig. 11 より、圧延後熱処理した試料の磁化は、熱処理をしていない試料と比べて低磁界側で飽和に達していた。また Fig. 12 より、保磁力についても熱処理を施すことで低下する傾向を示すが、特に圧延試料でその傾向は顕著に現われ、圧延を施していない試料よりもその保磁力は低い値に達した。これらのことから、圧延試料では熱処理でひずみによる応力が除去されると同時に磁化過程のピンングサイトとなりうる fcc 相の析出が抑制され、これにより磁区は動きやすくなり、結果として磁歪感受率が向上したと考えられる。

Fig. 13(a)(b)に bcc 相と fcc 相の格子定数を示す。Fig.

13 (a)の bcc 相の格子定数は圧延有りでは熱処理温度が高温側になるにつれて明らかに格子定数の減少がみられ、圧延無しでは増大した。また、(b)の fcc 相では 730°C では圧延の有無に関わらず変化は無かったのに対し、750°C では変化が大きかった。薄帯試料両面の格子定数にも違いがあるため、格子ひずみによる内部応力（引張りや圧縮）が存在する。格子定数の変化は磁性と密接に関係[10,11]しており、微小な fcc 相の析出が新たな応力として加わることで磁気弾性エネルギーが変化し、磁歪発現に影響をおよぼしたものと考えられる。また、元の薄帯自体が薄いため今回の実験では圧延率は約 50%が限界であった。しかし、バルク材の圧延では圧延率が 80%以上で磁歪が向上すると報告されている。今後圧延率を高くすることが格子定数と磁歪、内部応力の関係性の解明とおなじく重要な課題であり、更なる検証を行う。

4 結言

急冷凝固装置を用いて作製した $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ 合金薄帯の圧延と熱処理による結晶構造変化、磁気特性、磁歪特性を検証した結果、以下のことを明らかにした。

- (1) 圧延を施してから熱処理をすることにより、fcc 相の析出を抑制し磁歪が向上した。
- (2) 熱処理により応力が除去され保磁力が低下したことにより、磁歪感受率が約 2 倍に向上した。
- (3) 格子ひずみによる内部応力や、微小な fcc 相の析出が新たな応力として加わることで磁気弾性エネルギーが変化し、磁歪発現に影響をおよぼした。
- (4) 圧延法を用いたことにより、飽和磁歪・磁歪感受率の向上を示し、薄帯においても有効である結果を示した。
- (5) 圧延後熱処理材において磁歪感受率に変化はなく、730°C材が最も高い磁歪を有していることから、圧延材では 730°C熱処理が最適な加工条件だといえる。

参考文献

- [1] A.E. Clark and H. Eda, *Giant Magnetostrictive Materials*, Nikkan Kogyo Publishing, 1995.
- [2] 上野敏幸, 磁歪材料を用いた振動発電とアクチュエータの実用化, 精密工学会誌, Vol. 79, No. 4, pp. 305-308, 2011.
- [3] T. Sourmail, Near equiatomic FeCo alloys: Constitution, mechanical and magnetic properties, *Progress in Materials Science*, Vol. 50, pp. 816-880, 2005.
- [4] L. Dai, M. Wuttig, Magnetostriction in Co-rich bcc CoFe Solid Solutions, *Department of Mat. Sci & eng., University of Maryland*, 2007.
- [5] D. Hunter, W. Osborn, K. Wang, N. Kazantseva, J. Htr. Simpers, R. Suchoski, R. Takahashi, M.L. Young, A. Mehta, L.A. Bendersky, S.E. Lofland, M. Wuttig and I. Takeuchi, Giant magnetostriction in annealed $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$ thin-films, *Nature Communications.*, Vol. 2, pp. 518_1-518_7, 2011.
- [6] 近角聰信, 太田恵造, 安達健五, 津屋昇, 石川義和, 磁性体ハンドブック, 朝倉書店.
- [7] S. Yamaura, T. Nakajima, T. Satoh, T. Ebata and Y. Furuya, Magnetostriction of heavily deformed Fe-Co binary alloys prepared by forging and cold rolling, *Materials Science and Engineering:B*, Vol. 193, pp. 121-129, 2015.
- [8] 金子秀夫, 本間基文, 磁性材料, 日本金属学会, 1985.
- [9] 山本美喜雄, 鉄-コバルト及び鉄-ニッケル合金のヤング弾性率と密度の測定, 日本金属学会誌, Vol. 6, No. 8, pp. 401-404, 1942.
- [10] 理学電機株式会社, *X線回折の手引き*, 理学電機株式会社, pp. 75-84, 1989.
- [11] 志賀正幸, 合金の磁性と格子定数, 日本金属学会誌, Vol. 17, No. 7, pp. 582-590, 1978.
- [12] 志賀正幸, インバー合金の磁気体積効果, 日本応用磁気学会誌, Vol. 4, No. 2, 1980, pp. 47-53.