Study on vibration power generation using ferromagnetic superelastic alloy

小澤海斗^{a)}・枦修一郎^{b)}・石山和志^{a)†} ^{a)}東北大学電気通信研究所,仙台市青葉区片平2丁目1-1(〒980-8577) ^{b)}東北学院大学工学部,多賀城市中央1丁目13-1(〒985-8537)

K. Ozawa $^{\rm a)},$ S. Hashi $^{\rm b)}$, and K. Ishiyama $^{\rm a)\,\dagger}$

^{a)} Research Institute of Electrical Communication, Tohoku Univ., *Katahira 2-1-1, Aoba-Ku, Sendai 980-8577, Japan* ^{b)} Faculty of Engineering, Tohoku Gakuin Univ., *Chuo 1-13-1, Tagajo 985-8537, Japan*

As a novel method of vibration power generation, we propose a mechanism that utilizes the stress-induced phase transformation of ferromagnetic superelastic alloys. Since the parent phase of Fe-Mn-Al-Ni alloy is ferromagnetic and the martensite phase is antiferromagnetic, there is a possibility that the magnetic changes associated with phase transformation can be converted into electric power by electromagnetic induction. Therefore, the characteristics of Fe-Mn-Al-Ni alloy were measured with and without stress. It was confirmed that the magnetic flux density decreased when a compressive stress of about 450 MPa was applied to the sample but returned to the original state by unloading. In the observed microstructure, martensite appeared when a compressive stress of about 450 MPa was applied to the parent phase, but disappeared when unloaded, and a reversible change confirmed that the phase returned to the parent phase again. An analysis of the martensite phase fraction revealed that a magnetization change was obtained in accordance with the phase fraction. EBSD measurements also identified the crystal structure as bcc in the parent phase and fcc for the surface undulations caused by strain. From these results, it was clarified that the phase transformation occurs due to stress.

Key words: energy harvesting, stress-induced phase transformation, superelastic, electromagnetic induction martensite phase, parent phase

1. はじめに

近年, IoT デバイスの普及に伴い、インターネットにつながるモ ノの数が年々拡大している.しかし、これらのデバイスは電源が 必要であり、電池交換の手間や人間が介入できない場所などでど のように電力供給を行うかが課題となっている. そこで、環境に 存在する希薄なエネルギーを収穫して電力に変換する、環境発電 技術 りを利用した発電デバイスが開発されている. そのエネルギー 源は太陽光、熱、電磁波など様々あるが、特に振動エネルギーを 利用した発電は低消費電力機器への電力供給源として注目されて いる²⁾. 中でも電磁誘導方式の振動発電は、磁歪素子の逆磁歪効果 を利用する方法などがある. そこで我々は、新たな振動発電の方 式として,超弾性合金の応力誘起相変態を利用した手法3)を提案す る. これは超弾性材料がもつ、応力の変化による結晶変態を利用 する. 超弾性とは、まず合金の母相の状態で外部から応力を印加 すると、マルテンサイト相が誘起されるとともに大きく形状が変 化する. この状態で除荷することで形状が回復して再び母相に戻 るため、応力により自在に形状変化できるという性質である. Table 14~7)に超弾性を有し、かつ磁場によって駆動する代表的な合 金の特性をまとめた.まず、数%もの磁気誘起歪を示すNi-Mn-Ga 系合金⁴⁾は非常に脆く加工性に乏しい. Co-Ni-Al 系合金は,結晶 構造制御により延性に優れる 8が、磁場誘起による磁性変化が小さ い.これらより大きな磁化を持つ合金としてNi-Co-Mn-In 系もある が、加工性に乏しい⁹.一方でNi-Co-Mn-In 系合金ほど磁化は高く ないが、Fe-Mn-Al-Ni 系合金は切削加工が容易で冷間加工にも優 れる 10という特徴を持つ. さらに, 強磁性の母相に対してマルテ

Corresponding author : Kazushi Ishiyama E-mail : ishiyama@riec.tohoku.ac.jp ンサイト相が反強磁性¹¹⁾であるため相変態により磁性が変化する. この磁性変化をコイルで検出して電力を取り出せれば,発電に応 用できる可能性がある.超弾性材料の大きな回復応力に加え, 理論上,磁性材料が持つ磁化を全て電力に変換できるため, 本手法は非常に有望であると考えられる.

そこで本稿では、応力誘起相変態を利用した振動発電システムの構築に向けて、Fe-Mn-Al-Ni系合金の応力印加時における磁気特性と材料特性の測定結果を述べる.また、磁気特性と表面組織の 関連性を検討した内容について報告する.

2. 実験方法

2.1 BH 曲線の測定原理

短冊形状の Fe-35Mn-16Al-7.5Ni 単結晶合金(40 mm × 1 mm × 0.83 mm)の磁気特性を測定するため、圧縮応力を印加しながら BH 曲線を測定できる BH ループトレーサを構築した. Fig. 1 に BH ループトレーサの装置構成を示す. 検出コイル (3000 ターン)



Fig. 1 System for measuring B-H curves.

Transaction of the Magnetics Society of Japan (Special Issues) Vol.6, No.1, 2022

Alloy	Processability	Magnetization of parent phase (emu/g)	Magnetization of martensite phase (emu/g)	Strain mechanism
Ni-Mn-Ga ⁴⁾	×	47	58	Twin deformation
Co-Ni-Al ⁵⁾	Δ	~34	35~40	Twin deformation
Ni-Co-Mn-In ⁶⁾	×	~100	~0	Magnetic field-invited transformation (metamagnetic)
Fe-Mn-Al-Ni ⁷⁾	0	~70	~0	Magnetic field-invited transformation (metamagnetic)

 Table 1
 Characteristics of each ferromagnetic superelastic alloy.



Fig. 2 Jig for applying compressive stress.

内の短冊状試料に対して、応力無印加の状態と任意の応力を試料 のおおよそ (97-28) 方向(長手方向)に印加した状態で磁界励磁 用のソレノイドコイル内に挿入した.0.1 Hz の正弦波交流磁界を 長手方向に印加すると、検出コイルには試料内部の磁束の時間変 化に伴い電圧が発生する.この電圧を DAQ デバイスで取り込み、 PC上で LabVIEW により制御することで試料内部の磁束密度を 算出し、BH 曲線の測定を行った.Fig.2にはソレノイドコイル内 に挿入する圧縮応力印加用治具を示す.検出コイル内の短冊状試 料の一端を固定し、他端をばねがついたブロックと接触させ、ね じを使ってばねを押し出し、圧縮応力を印加した.ばね定数とブ ロックの変位、試料断面積から試料にかかる応力値を算出し、任 意の応力を印加しながら BH 曲線を測定した.

2.2 合金表面の組織観察方法

Fe-35Mn-16Al-7.5Ni 単結晶合金 (40 mm × 1 mm × 0.9 mm)の表面状態を観察しやすくするため,研磨紙 (#1500 ~#3000)で粗研磨をしてから研磨機でバフ (~1 μ m)研磨を行い,仕上げにコロイダルシリカ溶液で 30 分程度擦って合金表面を鏡面にした.その後,十分に超音波洗浄を行ってから光学顕微鏡で観察した.さらに,応力の有無による合金の相変化を観察するために治具を設計した. 圧縮応力を印加した状態で組織観察できる治具を Fig. 3 に示す. 試料の一端を固定し他端をブロックに接触させて,ねじに



Fig. 3 Stress application jig for surface observation.

よって押し出されたばねで長手方向に応力を印加する.このとき,試料が座屈して治具から外れることを防止するための試料カバーを取り付け,カバー中央に設けた直径 5 mm の穴の部分に位置した表面組織を光学顕微鏡で観察した.

2.3 Fe-Mn-Al-Ni 合金の結晶方位の測定

Fe-35Mn-16Al-7.5Ni 単結晶合金の母相とマルテンサイト相の結晶学的性質を確かめるため,SEM-EBSD 法による測定を行った.しかし,合金に対して応力を印加したまま測定することは不可能であるため,鏡面研磨済みの合金試料に対してあらかじめ,550~600 MPa 程度の圧縮応力を合金の長手方向(X 方向)に印加して座屈させ,残留応力下での測定を行った.これによりマルテンサイトが残留し,母相と残留マルテンサイトが混在したと考えられる箇所の微細組織を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した.さらに,観察箇所について電子線後方散乱回折(EBSD)法で,合金表面に現れた菊池パターン¹²⁾¹³⁾に指数付けすることにより,母相と座屈による歪みの入った箇所の結晶方位を測定し,構造を特定した.

3. 実験結果及び考察

3.1 応力印加時の磁気特性変化

Fig.4にFe-35Mn-16Al-7.5Ni 単結晶合金のBH 曲線を示す.



Fig. 4 Changes of B-H curve under applied compressive stress.

Fig. 5 State of Fe-35Mn-16Al-7.5Ni alloy surface with and without compressive stress.



Fig. 6 Reversible change in stress-induced phase transformation of Fe-35Mn-16Al-7.5Ni alloys.

応力無印加時(母相)の最大磁束密度は約0.36 T 程度となった. この値は,試料片をVSM で測定したところ約0.56 T の磁束密度 が得られたため,飽和磁束密度の約64%となる.室温での Fe-Mn-Al-Ni系合金のマルテンサイト変態臨界応力は約400~ 450 MPa 程度とされている¹¹.そこで,母相の状態で試料に約450 MPa を印加したところ磁束密度は約0.18 T 程度となり,磁束密度 の減少を確認したが完全な非磁性相にはならなかった.さらに600 MPaまで圧縮応力を印加したが,試料が座屈変形したため一軸に 応力を印加できず,磁束密度は大きく変化しなかった.しかし,応力が印加された状態から除荷(0 MPa)すると座屈変形した試 料は完全に元の形状に戻り,磁束密度もほとんど母相の値まで戻 ることを確認した.

3.2 応力印加時の相変化

Fig. 5 に合金表面の光学顕微鏡写真を示す.(a)は Fe-35Mn-16Al-7.5Ni 合金の母相である.この状態から約 450 MPaの圧縮応力を印加すると,(b)のように局所的に表面起伏が生 じて幅を持つプレートが出現し,応力誘起マルテンサイトを確認 した.さらに,(b)の状態から除荷すると(c)のようにマルテンサイ トが消失し,再び母相に戻る.その後,複数回応力の印加と除荷 を繰り返すことで(d),(e),(f)のように相が変化し,応力印加によ るマルテンサイトの出現と,除荷によるマルテンサイトの消失を 確認した.

3.3 応力誘起相変態の可逆的な相変化

Fig.6に応力の有無による相変態の可逆的変化を示す.母相(0



Fig. 7 Image analysis with optical microscope.(a) original image(b) analysis image

MPa)の状態から圧縮応力を100 MPa ずつ最大500 MPa まで印 加していくと約200~300 MPa 程度の印加でマルテンサイトが出 現し始めた. さらに圧縮応力を印加すると,出現したマルテンサ イトが成長し,500 MPa 印加時にマルテンサイトの相分率は最大 となった.除荷していくとマルテンサイトは減少し,再び母相に 戻るとマルテンサイトは完全に消失した. さらに観察結果より, 応力を印加する過程と除荷する過程とでは,合金に同等の応力が 印加されていてもマルテンサイトの発生量が異なっていることか ら,応力誘起相変態の変態ヒステリシスを確認した.

3.4 応力誘起マルテンサイト相分率の導出

圧縮応力による磁束密度の減少と相変態の関係性を検討 するため,BH曲線と光学顕微鏡写真からマルテンサイトの 相分率を見積もった.

Fig. 4 の BH 曲線から,約 450 MPa の印加により磁束



Fig. 8 SEM image of Fe-35Mn-16Al-7.5Ni alloy surface.

密度は約50%減少している.したがって,測定箇所の合金 中には半分程度のマルテンサイトが存在していると推測で きる.Fig.7に合金表面の光学顕微鏡写真と,画像解析ソ フトImageJで母相とマルテンサイトを区別させた図を示 す.Fig.7(b)の,白のエリアが母相で黒のエリアがマルテ ンサイト相である.圧縮応力を複数回印加して誘起された マルテンサイトは局所的ではあるが,面積割合で約49.9% となった.この面積割合のまま合金の厚み方向にもマルテ ンサイトが発生していると仮定し,面積割合と体積割合が 等しいとみなせば,局所的な領域で半分程度のマルテンサ イトが存在すると考えられる.したがって,同等の応力を 印加した際,同程度のマルテンサイトが誘起されたと推測 でき,応力誘起マルテンサイトの相分率に応じた磁束密度 の変化が得られたと言える.

3.5 Fe-Mn-AI-Ni 合金の結晶方位と各相の結晶構造

Fig. 8 に Fe-35Mn-16Al-7.5Ni 合金の SEM 写真(200 倍)を 示す. 大部分が母相であるが, 図中, 白い矢印で示す箇所に線状 の起伏が存在し、歪みが入っている. Fig.9に、Fig.8の観察領域 における合金長手方向(X方向)の結晶方位を示した IPF マップ を示す. Fig. 9 (a)が合金表面に現れた菊池パターンを指数付けし た結果,体心立方 (bcc)構造と特定された箇所であり,領域の大 部分を占めているため明らかに母相である. Fig. 9 (b)には菊池パ ターンを解析した結果, 面心立方 (fcc) 構造と特定された箇所で, 線状の歪みに沿うように分布している. Fe-Mn-Al-Ni 系合金の マルテンサイト相は fcc 構造とされている¹¹⁾ため,この箇 所には局所的にマルテンサイト相が存在していると推測で きる. Fig. 10 (a)には合金長手方向のbcc 相の逆極点図を, (b)に はfcc 相の逆極点図をそれぞれ示す. bcc 相の場合, 単結晶である ため結晶方位は一定方向を向くが、fcc 相の結晶方位は若干のばら つきがあり、超弾性を示す範囲を超える応力の印加による歪みの 影響で方位が崩れてしまったと考えられる.

4. まとめ

振動発電の新機構として超弾性合金の応力誘起相変態に 伴う磁性変化を利用した手法を提案した.そこで,強磁性 超弾性合金に対して応力の有無による磁気特性変化と相変

Fig. 9 IPF map. (a)bcc X (b)fcc X



化を関連付けて評価した. 合金へ圧縮応力を印加すると磁 束密度は減少するが,除荷によって形状,磁束密度ともに 母相の状態に戻ることを確認した. さらに,圧縮応力の印 加・除荷の繰り返しにより母相とマルテンサイト相の相変 化も確認した. 磁気特性測定と組織観察では合金に同等の 応力を印加しており,応力誘起マルテンサイトの相分率に 応じた磁化変化を得ることができた. SEM-EBSD 法による 微細構造の観察では,歪みのない箇所は bcc 構造の母相と 特定でき,圧縮応力の印加によって歪みが入った箇所は局 所的に fcc 構造のマルテンサイト相と特定できた. 明らか にマルテンサイト相が誘起され,応力によって相変態を起 こすことができた.

Fe-Ga 合金を用いた逆磁歪効果型の振動発電デバイス (コイル 3500 回巻き)で、振動周波数 28.5 Hz,加速度 0.075G で最大電力 1.1mW という報告¹⁴⁾がある.そこで、 本研究の合金に 3000 ターンのコイルを取り付けて 28 Hz で振動させたと仮定し、実験結果の磁性変化から理論的な 発電電力を算出したところ、現状では計算上、約 0.54 μ W の発電を見込むことができるが発電能力は大きく劣る.し かし、単位体積 (cm³) あたりの発電電力に換算して計算す ると約 61 μ W となり、さらにこの条件のまま 100%の相変 態が起こったと仮定すると、約 242 μ W の発電電力が見込 める.報告されている振動発電には劣るものの、小型セン サを動作させるためには十分な発電能力を見込むことがで きたと言える.現状、合金全体を完全に相変態させるため の課題は残るが、本手法に有効な合金や結晶方位の選定、 デバイスの構造も含めて最適な設計を行えば、形状回復が 可能な超弾性領域において少なくとも50%以上の磁性変化 が見込まれ,新たな振動発電手法の可能性は大いに期待で きる.今後は,超弾性合金に振動を印加した際の各種特性 評価を行い,応力誘起相変態を利用した振動発電システム の構築を目指す.

謝辞 試料提供ならびにご助言を頂きました東北大学大学 院工学研究科金属フロンティア工学専攻,貝沼亮介教授, 大森俊洋准教授,許皛助教に感謝致します.また,本研究 の一部は東北大学電気通信研究所研究基盤技術センターで 行われました.

References

- 1) K. Takeuchi: J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 67, 334 (2016).
- 2) I. Kanno: J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 67, 348 (2016).
- K. Ozawa, S. Hashi and K. Ishiyama: "Study of vibration power generation using ferromagnetic shape memory alloy," *Annual Meeting Record I.E.E. Japan.*, (2021.3), p.107.

- 4) K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, and R. C. O'Handley: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1966 (1996).
- H. Morito, K. Oikawa, A. Fujita, K.Fukamichi, R. Kainuma and K. Ishida: *Scripta Materialia*, **63**, 379 (2010).
- R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S.Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, and K. Ishida: *Nature.*, 439, 957 (2006).
- 7) T. Omori, M. Nagasako, M. Okano, K. Endo and R. Kainuma: *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 231907 (2012).
- Y. Tanaka, T. Omori, K. Oikawa, R. Kainuma and K. Ishida: Materials Transactions., 45, 427 (2004).
- 9) R. Kainuma, T. Omori, Y. Tanaka and K. Ishida: *Ferrum.*, 16, 613 (2011).
- 10) T. Omori, K. Araki, K. Ishida and R. Kainuma: *Kinzoku.*, **82**, 458 (2012).
- 11) T. Omori and R. Kainuma: Materia Japan., 54, 398 (2015).
- 12) B. L. Adams, S.I. Wright, and K. Kunze: *Metall. Trans. A.*, 24A, 819 (1993).
- 13) Y. Maekawa: Denki-Seiko., 89, 59 (2018).
- 14) T. Ueno: Materia Japan., 59, 7 (2020).

2021年10月8日受理, 2021年12月3日採録