

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21656169

研究課題名（和文）

新規 NiMn 基メタ磁性形状記憶合金の探索

研究課題名（英文）

Explore of NiMn-base meta-magnetic shape memory alloys

研究代表者

及川 勝成 (OIKAWA KATSUNARI)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70356608

研究成果の概要（和文）：

Ni-Mn-Ga や Ni-Mn-In などのホイスラー合金は、強磁性、メタ磁性形状記憶合金として注目を集めている。これらは、NiMn-B2 相から Ni₂MnX-L2₁ 相まで、bcc 規則相が高温で固溶体を形成し、それらがマルテンサイト変態することで特有の磁性を示す。3B,4B,5B に属する Al, Ga, In, Sn, Sb は、その bcc 規則相の相安定性が明らかにされているが、おなじ半金属である Si, Ge, Pb, Bi では NiMn-bcc 規則相への合金化した時の安定性と相境界は明らかでない。本研究では、Ni₅₉Mn_{50-x}X_x(X: Si, Ge, Pb, Bi)合金を作製し、850~1000°C における相安定性を調査した。Si および Ge を添加した合金では、低濃度側ではマルテンサイト構造を観察することができたが、固溶度は狭い。また、Ni₅₀Mn₃₅Si₁₅ および Ni₅₀Mn₃₅Ge₁₅ 合金では、単相組織が得られたが、これらは bcc 規則構造ではなく、Ni₃Mn₂Si₂ 構造を有する Γ₂ 相であった。また、Ni-Mn-Ge 系で、新たに Γ₁, Γ₂, T 相を確認している。一方、Pb, Bi 合金を加えた合金では、NiMn-bcc 規則相への固溶度は 1at% 以下と非常に小さく、また、マルテンサイト相の構造は 2M であることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

Heusler alloys such as Ni-Mn-Ga and Ni-Mn-In alloys have received much attention as ferromagnetic shape memory alloys and metamagnetic shape memory alloys. These alloys are formed the solid solution of bcc-base ordered structure at high temperature in the composition range from NiMn-B2 phase to Ni₂MnX-L2₁ phase. This bcc-base ordered phase transform to the martensite phase with unique magnetic properties. In the case of alloys with Al, Ga, In, Sb of metalloid groups, the stability of bcc ordered structure have been studied well, but in the case of Si, Ge, Pb, Bi in the same metalloid groups, those are not clarified yet. In this study, Ni₅₉Mn_{50-x}X_x(X: Si, Ge, Pb, Bi) was prepared and the phase stability of these alloys in the temperature range from 850 °C to 1000 °C was investigated. Alloys added small amount of Si and Ge showed the martensitic structure, and the solubility of Si and Ge in the NiMn-B2 structure is 4 at% and 7at%, respectively. Both Ni₅₀Mn₃₅Si₁₅ and Ni₅₀Mn₃₅Ge₁₅ alloys showed the single-phase structure. But the crystalline structure of these alloys is Γ₂ phase with Ni₃Mn₂Si₂ structure not solid solution phase with bcc ordered structure. In the Ni-Mn-Ge system, Γ₁, Γ₂, T were newly founded. In the case of alloys with Pb and Bi, the solubility of these elements in NiMn-B2 phase is less than 1 at% and the structure of the martensite phase are 2M structure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,300,000	0	1,300,000
2010 年度	900,000	0	900,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,100,000	270,000	3,370,000

研究分野：金属組織学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：形状記憶合金, メタ磁性, 磁気変態, 機能性材料

1. 研究開始当初の背景

Ullakko らが Ni_2MnGa 強磁性形状記憶合金において、マルテンサイト相に磁場を加えることで生じる双晶の再配列により、磁歪材料よりも二桁も大きい磁場誘起歪みを発見して以来、強磁性形状記憶合金は新しいアクチュエータ材料として注目されている (Appl. Phys. Lett. 69 (1996)1966). しかし、 Ni_2MnGa は磁場による発生応力が数 MPa と小さいという問題があった. 申請者は Ni-Mn-In 系のホースラー相をベースとする合金系において、母相強磁性相から反強磁性あるいはフェリ磁性へとマルテンサイト変態(M 変態)する合金系を見だし、磁場誘起による逆マルテンサイト変態(A 変態)での形状記憶効果を世界で初めて確認した (Nature, 439(2006),957). この様な合金はメタ磁性形状記憶合金と呼ばれ、強磁性形状記憶合金より磁場による発生応力が大きいことからアクチュエータ材料として有望視されている. また、A 変態に伴う磁気エントロピー変化も、磁気冷凍媒体として注目されている $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ に匹敵する大きさであり、当該材料としても有望であることを示している (Appl. Phys. Lett., 88(2006) 122507). しかし、この合金は A 変態に必要な磁場が高いことなど課題も多く、新たな合金開発が求められている.

2. 研究の目的

NiMn 化合物は、常磁性 B2 構造から反強磁性 L1_0 構造へ M 変態を生じる. また、ホースラー組成の Ni_2MnX では X が半金属の場合、多くの元素で L2_1 構造となり、強磁性になることが知られている. B2, L2_1 構造ともに BCC 基規則構造であり、 Ni_2MnX は NiMn の Mn サイトに置換された X が規則配列した構造をとる. この断面上で Mn 濃度を系統的に変えた $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{X}_{1-x}$ 合金では、 $\text{Ni}_2\text{MnSn-NiMn}$ 系高温相図 (J.Magn.Magn. Mater., 38(1983),305) のように BCC 規則相の領域が広く存在すると考えられ、従って、磁性、M 変態が連続的に変化するケースが多いと推察される. しかし、このような相境界と M 変態および磁気変態の関連が明らかにされているのは一部の系だけである. 本研究では未報告の半金属 X を含む $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{X}_{1-x}$ (X:Si,Ge, Pb, Bi 等)合金を作製し、BCC 規則相の相境界、M 変態の関連を系統的に調査することにより、新たな磁性形状記憶合金を探索する.

3. 研究の方法

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Pb}_x$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Bi}_x$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Si}_x$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ge}_x$ 合金を系統的に作製し、 $850\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で熱処理を行うことによ

り高温での平衡状態を得る. それらの相境界やマルテンサイト変態挙動を熱分析, X 線回折, 電子線回折などの方法から総合的に評価する.

4. 研究成果

Ni-Mn-Si 系

Fig. 1 に Ni-Mn-Si 系の 850°C で熱処理した試料のマイクロ組織写真を示す. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Si}_5$ では、マルテンサイト組織特有の双晶が見られない 2 相組織となっていた. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Si}_{15}$ 合金では、単相組織が得られている. また、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Si}_{20}$ 合金では 3 相組織、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Si}_{25}$ 合金では 2 相組織となっていた. この組織構成は、 850°C から 1000°C まで変わらなかった. Fig. 1(a)の

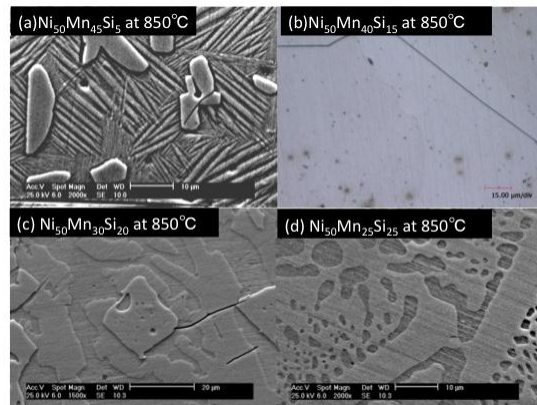


Fig. 1 Ni-Mn-Si 系マイクロ組織写真. (a)5at%Si, (b) 15at%Si, (c) 20at%Si, (d) 25at%Si.

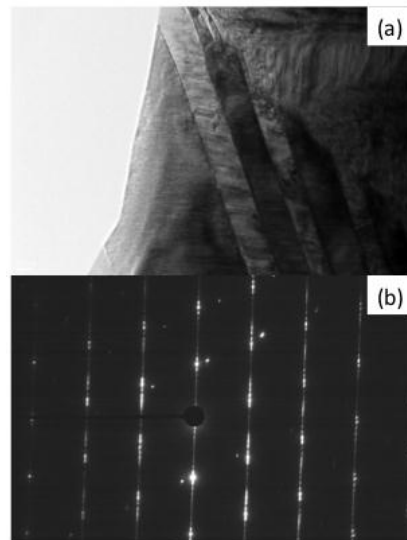


Fig. 2 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Si}_5$ 合金中双晶組織の(a)明視野像(b)電子線回折像

2 相組織を TEM により観察した結果を Fig. 2 および Fig. 3 に示す.

双晶組織は、結晶構造が長周期であり 14M 構造と同一とされる。一方、析出相は $\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{Si}_2$ 構造をもつ Γ_2 相と同一とすることができた。Ni-Mn-Si 系合金を SEM-EDX で組成分析と

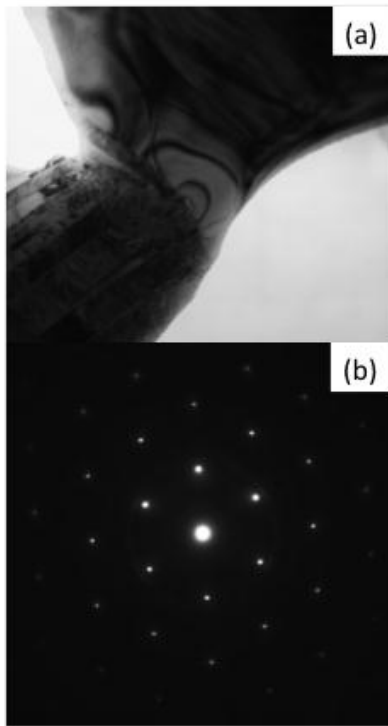


Fig. 3 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Si}_5$ 合金中析出相の(a)明視野像(b)電子線回折像

TEM による観察結果から、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Si}_{20}$ は、 Γ_2 , T, Γ_1 相の 3 相と考えられ、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Si}_{25}$ は T, Γ_1 相の 2 相と考えられる。これらの結果をまとめた結果、Fig. 4 の状態図を得ることができた。

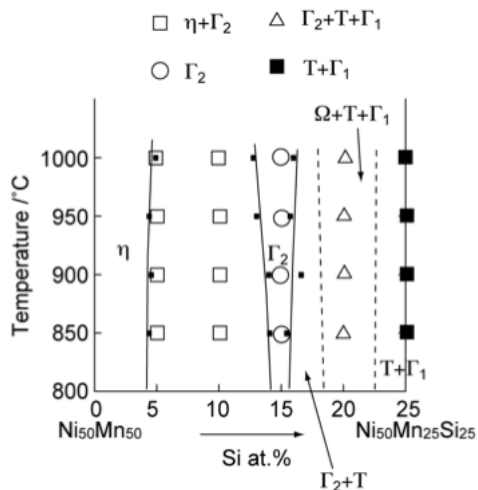


Fig. 4 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}\text{-Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Si}_{25}$ 系状態図

Ni-Mn-Ge 系

Fig. 5 に Ni-Mn-Si 系の 850°C で熱処理した試

料のマイクロ組織写真を示す。 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Ge}_5$ では、マルテンサイト組織特有の双晶が沢山導入された組織が観察された。一方、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Ge}_{15}$ ではマルテンサイト組織が見られない単相組織であった。 TEM 観察の結果、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Ge}_5$ は 14M 構造、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Ge}_{15}$ は $\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{Si}_2$ 構造をもつ Γ_2 相と同一とすることができた。 また、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ge}_{20}$ 合金では 3 相組織、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ge}_{22}$ 合金では 2 相組織となっていた。 これら相も SEM-EDX で組成分析と TEM による観察結果から、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ge}_{20}$ は、 Γ_2 , T, Γ_1 相の 3 相と考えられ、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ge}_{22}$ は T, Γ_1 相の 2 相と考えられる。 これらの結果をまとめた結果、 Fig. 6 の状態図を得ることができた。

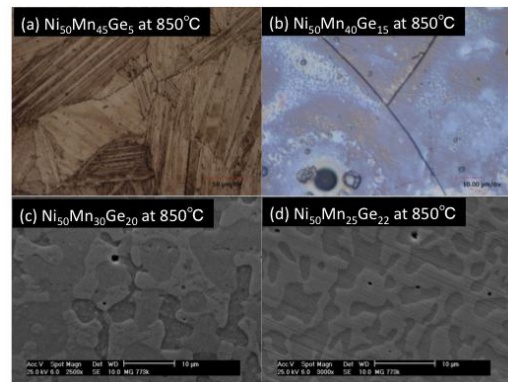


Fig. 5 Ni-Mn-Ge 系マイクロ組織写真. (a)5at% Ge, (b) 15at% Ge, (c) 20at% Ge, (d) 22at% Ge.

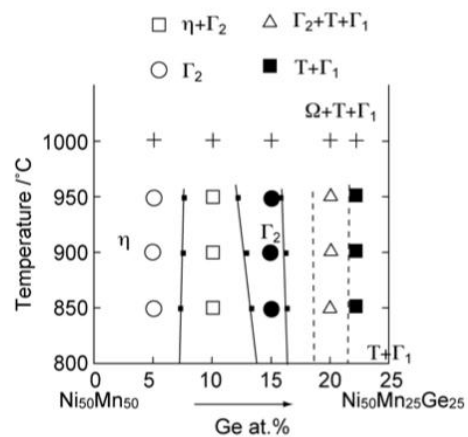


Fig. 6 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}\text{-Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ge}_{25}$ 系状態図

Ni-Mn-Bi 系および Ni-Mn-Pb 系

Fig. 7 に $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Bi}_5$ および $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Pb}_5$ を 850°C で熱処理した試料のマイクロ組織写真を示す。 両合金ともに、双晶が多数見えるマルテンサイト相とそれが見られない析出相の 2 相組織がみられた。 このような 2 相組織は作製した試料全てでみられた。 SEM-EDX の分析の結果からマルテンサイト相への Bi, Pb の固容量は 1at% 未満であり、マルテン

サイト相が見られない相は Bi, Pb が濃化しており, 熱処理温度では液相だったと推察される。

Fig. 8 は $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Bi}_5$ の双晶組織部分の TEM 観察結果を示している。マルテンサイト構造は 2M と同定することができた。同様の結果が $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Pb}_5$ でも得られた。

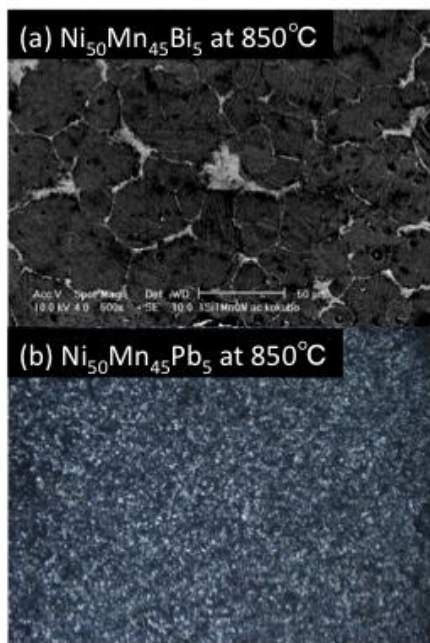


Fig. 7 (a)Ni-Mn-Bi 系および(b)Ni-Mn-Pb 系のミクロ組織写真。

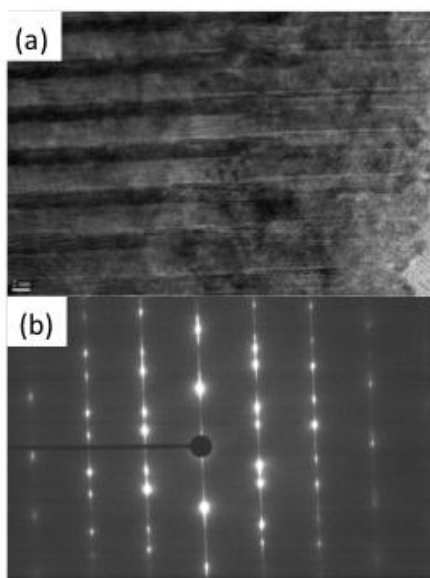


Fig. 8 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Bi}_5$ 合金中マルテンサイト相の(a)明視野像(b)電子線回折像

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 及川勝成, 森戸春彦, 石川博康, 須藤祐司, 藤田麻哉, 安斎浩一, 貝沼亮介, 深道和明, 石田清仁, “Ni-Fe-Ga-Co 系磁性形状記憶合金の材料特性とプロセス”, 金属, 80(2010) 439-444. 査読有
- ② A.N. Vasiliev, O. Heczko, O.S. Volkova, T.N. Vasilchikova, T.N. Voloshok, K.V. Klimov, W. Ito, R. Kainuma, K. Oikawa and S. Fähler, “On the electronic origin of the inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-In Heusler alloys”, J. Phys. D: Appl. Phys., 43(2010), 055004(7pp). 査読有
- ③ P.J. Brown, A.P. Gandy, K. Ishida, W. Ito, R. Kainuma, T. Kanomata, K.U. Neumann, K. Oikawa, B. Ouladdiaf, A. Sheikh and K.R.A. Ziebeck, “Magnetic and structural properties of the magnetic shape memory compound $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.48}\text{Sb}_{0.52}$ ”, J. Phys. : Condens. Matter, 22(2010), 096002(9pp). 査読有

[学会発表] (計 5 件)

- ① 李韓沢, 蔡帛原, 及川勝成, 安斎浩一, “ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Si}_x$ および $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ge}_x$ 合金の相平衡”, 日本金属学会, 2012 年 3 月 29 日, 横浜市.
- ② H. Morito, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma and K. Ishida, “Magnetic anisotropy and stress-assisted magnetic-field-induced strain in the Ni-Fe-Ga-Co ferromagnetic shape memory alloy”, International Conference on Martensitic Transformations 2011, 2011 年 9 月 7 日, Osaka. (招待講演)
- ③ K. Oikawa, R. Saito, K. Anzai, T. Omori, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida and V.A. Chernenko, “Chemical segregation and mechanical properties of NiFeGaCo magnetic shape memory alloy”, International Conference on Martensitic Transformations 2011, 2011 年 9 月 5 日, Osaka.
- ④ 須藤祐司, 及川勝成, 石川博康, 貝沼亮介, 石田清仁, “磁性形状記憶合金の開発とマイクロ PD による結晶育成”, 日本鉄鋼協会, 2010 年 3 月 29 日, つくば市.
- ⑤ K. Oikawa, R. Saito, K. Anzai, H. Ishikawa, Y. Sutou, R. Kainuma and K. Ishida, “Segregation behaviors and superelastic properties of NiFeCoGa single crystals grown by micro-pulling-down method”, THERMEC

2009, 28 August 2009, Berlin. (招待講演)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

及川 勝成 (OIKAWA KATSUNARI)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：70356608

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号：