

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630260

研究課題名(和文) Co基ホイスラー合金における冷却誘起逆マルテンサイト変態

研究課題名(英文) Cooling-induced reverse martensitic transformation in Co-based Heusler alloys

研究代表者

貝沼 亮介 (Kainuma, Ryosuke)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20202004

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：近年、CoCrGaSiホイスラー合金において、冷却過程で母相(L21) マルテンサイト相(L10) 母相(L21)といった特異な変態挙動が見出された。また、この変態は熱弾性型マルテンサイト(M)変態であり、この異常変態を利用して通常とは逆の冷却誘起形状記憶効果が初めて報告された。本研究では、CoCrGaSiホイスラー合金について、M相の比熱は、デハイス曲線からの大きな変倚が見られると共にP相の電気抵抗は、キュリー温度以下で上昇した。またその電気抵抗、磁気特性、変態潜熱、比熱などの基本物性を調査し異常変態の起源解明を試みた。その結果、本現象は母相とM相の磁気変態に起因することが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Recently, in the CoCrGaSi Heusler alloy system, an anomalous martensitic transformation (AMT), where the L10 martensite phase transforms again to L21 parent phase on cooling, have been found. Moreover, cooling-induced shape memory effect has first been reported by using the thermoelastic AMT. In this study, for the CoCrGaSi Heusler alloys, basic physical and superelastic properties were examined in order to clarify the origin of the abnormal phenomenon. Through this project, it has been suggested that its origin may be due to magnetic transformations in both the parent and martensite phases.

研究分野：金属材料学

キーワード：マルテンサイト変態 冷却誘起逆変態

1. 研究開始当初の背景

一般に、fcc の様な密な構造は、bcc の様な粗な構造と比べ振動エントロピーが小さいため、相対的に低温で安定化する。殆どの物質はそのルールに従うが、純 Fe の \rightarrow 変態のみがその例外として知られている。この異常な同素変態は、 \rightarrow が強力な強磁性となることから、その磁気エネルギーの寄与により相が安定化するためであると説明されている。近年、我々の研究グループは、Co 基ホイスラー合金の磁気特性を調査する中で、化学量論組成から少し外れた CoCrGaSi 合金において Co 基ホイスラー系には珍しい M 変態が出現することを確認した。そこで、その変態挙動を調査したところ、室温で得られた M 相組織が、加熱ばかりか冷却でも逆変態して母相に戻ることを顕微鏡観察および X 線回折により確認した。この現象は、M 相 ($L1_0$) \rightarrow 母相 ($L2_1$) への冷却誘起逆マルテンサイト変態を意味している。この様に冷却中に母相へ逆戻りする変態は極めて特異であり、鉄における $Fe(bcc) \rightarrow Fe(fcc) \rightarrow Fe(bcc)$ 以外他に類を見ない。

本合金が Fe と同様な異常変態を生じるのは、低温で母相が強磁性になるためと推測できる。Fe とは異なり、本変態が熱弾性型マルテンサイト変態であるため、通常加熱過程の逆変態でのみ生じる形状記憶効果を冷却過程でも得ることに成功した。また、本 CoCrGaSi 合金は、コバルト系ハーフメタル磁性体の候補とされている Co_2CrGa 合金を基本としていることから、変態を磁場で制御することができれば、強磁性熱電変換材料といった新材料が得られる可能性もある。

2. 研究の目的

そこで本研究は、この様な特異な変態挙動の起源を明らかにし、磁場による変態制御の可能性や機能性材料としての実現可能性を調査することを目的とする。

3. 研究の方法

- (1) 結晶構造およびマイクロ組織の調査: XRD や SEM, TEM を用いて、高温と低温で現れる母相の結晶構造の差異を詳細に調査し、M 相の構造・内部組織を明らかにする。
- (2) 諸物性の調査と冷却誘起逆変態の起源解明: 変態温度の決定には DSC と電気抵抗装置を用い、比熱の測定には、測定温度域に応じて高性能 DSC および PPMS を用いた。磁化特性の評価には SQUID 磁力計および VSM を利用した。超弾性特性は、約 600 K からヘリウム温度までの温度で既設の機械試験機を用いて行った。
- (3) 変態挙動の組成および時効熱処理依存性の調査: 種々の組成を持つ合金を作製後熱処理し、磁化測定や DSC 測定を通して相図を作成した。

4. 研究成果

- (1) 結晶構造およびマイクロ組織の調査
高温母相と低温母相の構造: X 線回折や電子回折を用いて、高温と低温で現れる母相の結晶構造の差異を詳細に調査したところ、高温、低温

相とも全く同じであることが判明した。

M 相の結晶構造と内部欠陥組織の観察: X 線回折や透過電子顕微鏡を利用して M 相の構造と内部組織 (ナノ双晶や長周期構造の有無) を調査した。その結果、M 相は長周期構造を取らない $L1_0$ 相であることを確認した。また、ナノ双晶が高密度に存在していた。

(2) 諸物性の調査と冷却誘起逆変態の起源解明

変態による電気抵抗変化を調査した。その結果を図 1 に示す。冷却中の逆変態に起因して抵抗の急激な上昇が見られた。また、母相のキュリー温度において、抵抗の上昇が確認された。通常の磁気変態では、磁気秩序が高くなるために電子の散乱が抑制され強磁性領域で抵抗は低下する。本研究の結果は、極めて特異であるが、その起源については不明である。

また、図 2 に合金の磁化曲線を示す。M 相は非磁性だが母相は強磁性となるため、低温で磁化が高くなる。

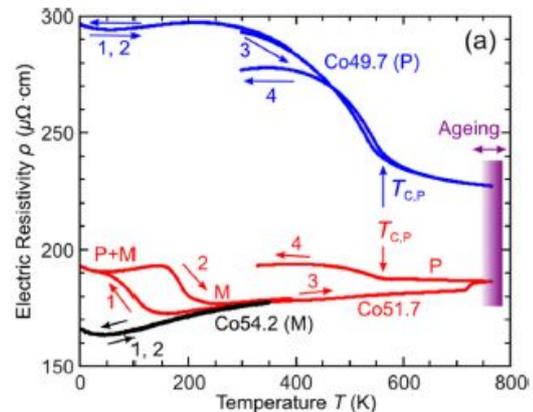


図1 CoCrGaSi 合金の電気抵抗変化

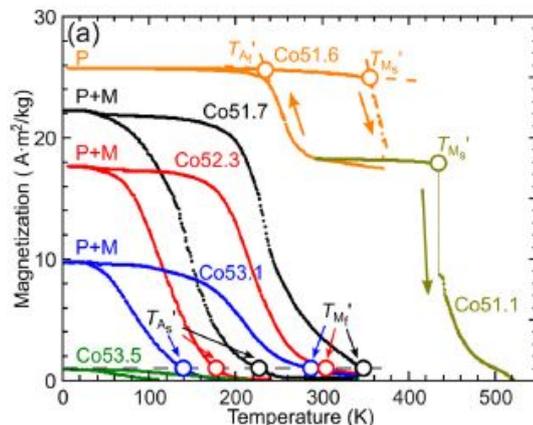


図2 CoCrGaSi 合金の熱磁化曲線

母相および M 相それぞれについて比熱を測定した。図 3 に測定結果を示す。ここで、黒は母相 (51.3 Co 合金)、赤は M 相 (53.8 Co 合金) から得られた結果である。点線は PPMS による実験結果、細線は $C_p/T - T^2$ プロットにより低温の比熱データから見積もったデバイ温度と比熱係数に基づき得た定圧格子比熱+電子比熱の和である。図 3 より、母相の実験結果は、デバイ曲線と

良い一致を示したが、M相に関しては大きな偏倚が認められた。

これら両実験データを利用して見積もったエントロピー差 S を図4(a)にオレンジ色で示す。誤差は大きいものの比熱から予想される S も通常の変態と逆符号となることが確認された。本結果に、変態潜熱(赤点)および超弾性特性(青点)からクラウジウス-クラペイロンの式を用いて見積もった S とを合わせて1本の曲線でつなげると、およそ180 K程度に山を持つ特異な曲線が得られた。

この S を用いて自由エネルギー変化 G を計算すると図4(b)のようになる。本曲線は、680 K以上と180 K以下で母相が安定になることを示し、実際に生じている現象を定性的に再現する結果となった。

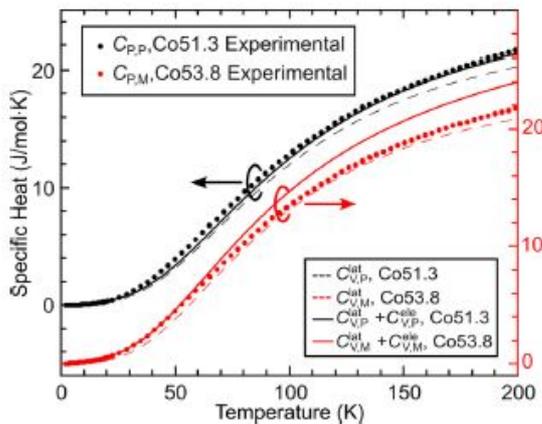


図3 CoCrGaSi 合金の比熱曲線。黒:母相、赤:M相からのデータであり、点線が実験結果、細線が低温データに基づいたデバイ曲線。

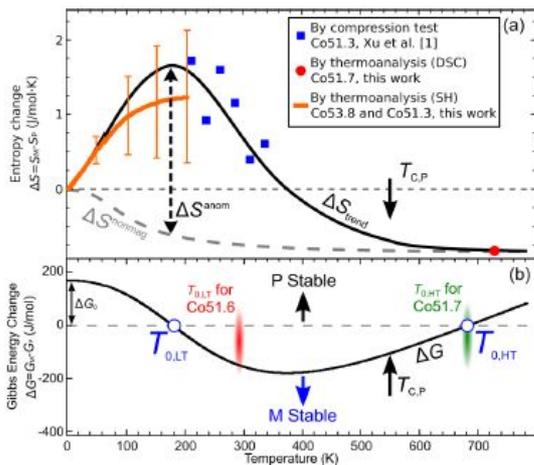


図4 CoCrGaSi 合金のエントロピー変化 S 曲線(a)と自由エネルギー変化 G 曲線(b)。ここで、0 Kにおける G は、680 Kの変態温度が一致する値とした。

図4の S や G の結果から、これらの曲線における異常は、母相のキュリー温度以下から顕著に見られるようになることが良くわかる。すなわち、Feの場合と同様、母相の自由エネルギーが強磁

性化により付加的に安定化したと考えられる。しかしながら、図3に比熱の結果では、母相よりむしろM相においてデバイ曲線からのずれが顕著であることから、極低温におけるM相の磁性的影響も無視できないものと考えられる。以上のように、比熱測定から異常現象を現象論的に説明することはできたが、その起源についての本質解明は、今後の課題である。

(3) 変態挙動の組成および時効熱処理依存性の調査

図5は、 $\text{Co}_x\text{Cr}_{78-x}\text{Ga}_{11}\text{Si}_{11}$ 合金のマルテンサイト変態温度を示している。母相のキュリー温度は、約540 Kで殆どCo濃度依存性を持たないが、マルテンサイト相は高Co濃度側で安定化し、Fe-X 2元系状態図における $T_{C,P}$ ループと類似した変態挙動が確認された。

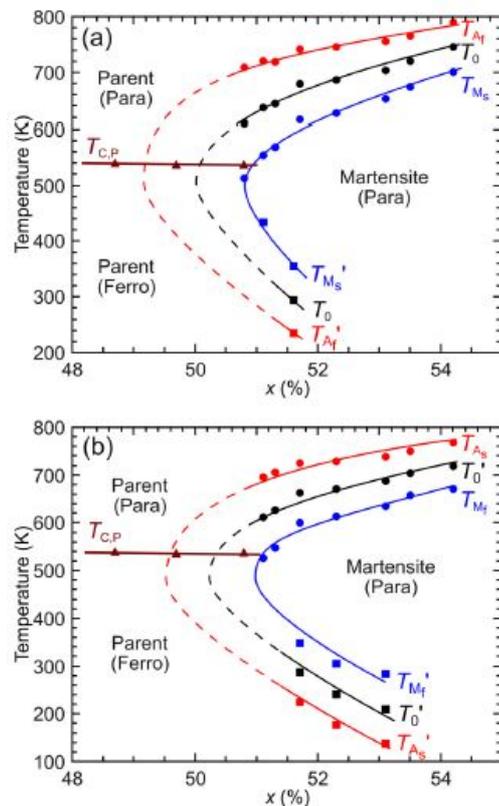


図5 $\text{Co}_x\text{Cr}_{78-x}\text{Ga}_{11}\text{Si}_{11}$ 合金のマルテンサイト変態温度。

(4) 強磁性熱電変換材料の可能性検討

強磁性熱電変換材料としての可能性を検討するために $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ 合金の磁気特性を調査した。図6は、 $\text{Co}_2\text{CrGa}_{1-x}\text{Si}_x$ 合金の $B2/L2_1$ 規則-不規則温度、キュリー温度および自発磁化を示している。ハーフメタルである Co_2CrGa のGaをSiで置換すると $B2/L2_1$ 規則変態温度やキュリー温度が上昇し、自発磁化も一般化されたスレーターポーリング曲線に沿って上昇することが判明した。この結果は、混晶系とも言える本4元系合金もハーフメタル的な磁気特性を有する可能性を示唆している。

そこで熱電材料への利用を評価するために、

ゼーベック効果を測定した。その結果、ゼーベック係数は通常の金属並みの値であり、M変態による顕著な特性変化も見られなかった。

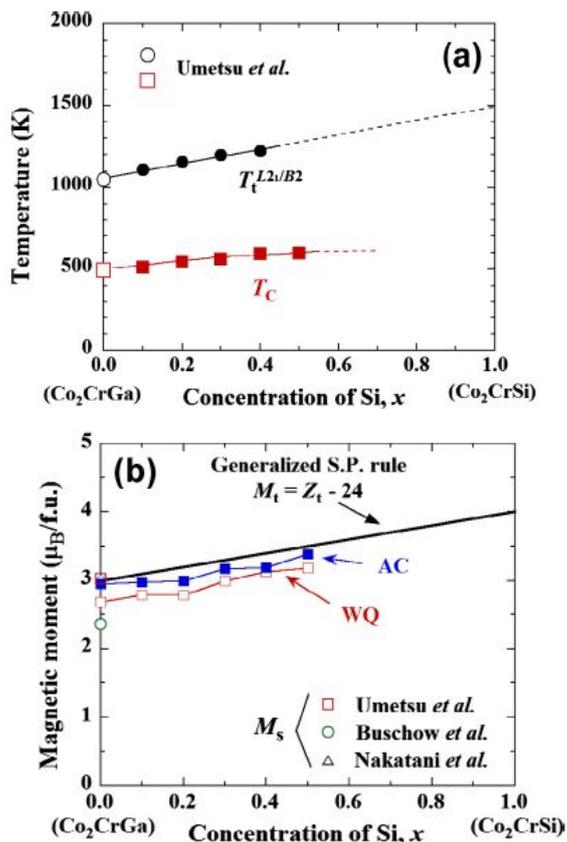


図6 Co₂CrGa_{1-x}Si_x合金のB2/L2₁規則-不規則温度、キュリー温度(a)および自発磁化(b)。

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2件 査読付き)

- X. Xu, M. Nagasako, M. Kataoka, R.Y. Umetsu, T. Omori, T. Kanomata and R. Kainuma, “Anomalous physical properties of Heusler-type Co₂Cr(Ga,Si) alloys and thermodynamic study on reentrant martensitic transformation”, PHYS REV B, Vol. 91, (2015) 104434-1 104434-3 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.91.104434
- R.Y. Umetsu, A. Okubo, X. Xu, R. Kainuma, “Magnetic properties and phase stability of Co₂Cr(Ga, Si) Heusler alloys”, J ALLOY COMPD., Vol. 588, (2014) 153-157. 査読有
DOI:10.1016/j.jallcom.2013.10.209

[学会発表](計3件)

- 許晶, 木原工, 徳永将史, 大森俊洋, 梅津理恵, 鹿又武, 貝沼亮介, “リエントラント構造相転移を示す Co₂Cr(Ga,Si)合金の磁

場誘起逆マルテンサイト変態”, (社)日本金属学会2014年(第155回)秋季講演大会, 名古屋大学, 愛知 2014年9月25日

X. Xu, T. Omori, M. Nagasako, A. Okubo, R.Y. Umetsu, T. Kanomata, K. Ishida, R. Kainuma, “Re-entrant martensitic transformation and cooling-induced shape memory effect in Co₂Cr(Ga,Si) ferromagnetic Heusler alloys”, ICOMAT 2014, Bilbao Spain. July 10, 2014.

許晶, 大森俊洋, 長迫実, 大久保亮成, 梅津理恵, 鹿又武, 石田清仁, 貝沼亮介, “Co₂Cr(Ga,Si)ホイスラー合金におけるリエントラント挙動を示すマルテンサイト変態”, (社)日本金属学会2014年(第154回)春季講演大会, 東京工業大学, 東京 2014年3月23日

[図書](計0件)

その他)

ホームページ等

http://www.material.tohoku.ac.jp/~seigyo/kai_lab/lab.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

貝沼 亮介 (KAINUMA, Ryosuke)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 20202004

(2)連携研究者

大沼 郁雄(OHNUMA, Ikuo)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 20250714

大森 俊洋(OMORI, Toshihiro)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 60451530

梅津 理恵(UMETSU, Rie)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 60451530