

平成 21年 4月 23日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18360331
 研究課題名（和文）Fe₃Ptにおける磁場による可逆的なバリエーション再配列の機構解明
 研究課題名（英文）Mechanism of reversible rearrangement of variants under magnetic field in Fe₃Pt

研究代表者

福田 隆 (FUKUDA TAKASHI)
 大阪大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：50228912

研究成果の概要：

強磁性形状記憶合金 Fe₃Pt は、その FCT マルテンサイト状態においてバリエーション再配列にともなう可逆的な巨大磁場誘起歪を示すことを申請者らは見出した。本研究では、Fe₃Pt において可逆的な磁場によるバリエーション再配列が可能となる理由を調査した。その結果、磁場下において結晶磁気異方性による磁気的なせん断応力が発生し、その値が双晶変形に必要な応力より大きくなることによりバリエーション再配列が実現することを確認した。また、双晶変形応力の小さな FCT マルテンサイトが Fe₃Pt において出現するのは、Fe₃Pt がバンドヤーンテラー効果を示すためであることを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2007年度	9,800,000	2,940,000	12,740,000
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 材料工学・ 構造・機能材料

キーワード： 形状記憶合金、アクチュエータ、巨大磁歪、結晶磁気異方性、双晶変形

1. 研究開始当初の背景

形状記憶合金は、回復可能な巨大歪を発生できるため、医療用材料をはじめとして現在幅広く利用されている。このような回復可能な巨大歪が現れるのは、形状記憶合金の変形機構が通常の金属におけるすべり変形と異なるためである。すなわち、形状記憶合金はマルテンサイト変態をし、そのマルテンサイト相は複数のバリエーションから構成されており、外部から応力を加えるとこのバリエ

ーション再配列することにより巨大歪が現れる。

ところが、近年、Ni-Mn-Ga系の形状記憶合金において、このバリエーション再配列が磁場によっても可能であるということが見いだされた。我々の研究グループはいち早くこの現象に注目し、磁場によるバリエーション再配列が Fe₃Pt においても実現されるということを見出した。Fe₃Pt における磁場誘起歪の特徴は、磁場を印加する際に発生する歪の一部が、磁場除去に際して回復し、可逆的なバリエ

再配列を示すことである。この磁場誘起歪としては最大 2.3%もの大きさを得ることに成功しており、さらに、繰り返し現れる可逆的な磁場誘起歪の大きさとしても最大 1%もの大きさを得ることに成功している。この可逆的な歪の大きさは超磁歪材料として実用化されている Terfenol-D において発生可能な磁歪の約 5 倍と極めて大きく、学術的にもまた工業的応用の観点からも興味深い。

ところで、 Fe_3Pt のマルテンサイト変態はその規則度 S に大きく依存することが知られている。すなわち完全な不規則状態においては、パースト的に BCC マルテンサイトに変態し、規則度が上昇すると BCT マルテンサイトへと変態し、さらに規則度が上昇すると FCT マルテンサイトへと変態する。これらマルテンサイトのうち、我々が巨大磁場誘起歪を見出したのは FCT マルテンサイトであり、BCT マルテンサイトにおいても磁場誘起歪が現れるかは明確ではない。

2. 研究の目的

上述したように、材料物性として興味深くしかも、将来実用の可能性を有する巨大磁場誘起歪を Fe_3Pt において見出したものの、なぜ Fe_3Pt において可逆的なバリエーション再配列が発生するかについては、十分に理解されていない。本研究の目的は、 Fe_3Pt において磁場による可逆的なバリエーション再配列が発生する理由を明確にすることである。

3. 研究の方法

なぜ、 Fe_3Pt において巨大磁場誘起歪があらわれるかを理解するために、3 種類のアプローチをおこなった。

第一は、磁場によるバリエーション再配列が、FCT マルテンサイトだけにおいて生じるのか、あるいは BCT マルテンサイトにおいても生じるのかを明確にすることである。そのために、BCT マルテンサイトを単結晶を作製し、磁場誘起歪を詳細に調べることとした。

第二は、バリエーション再配列をエネルギー的な立場から理解しようというものである。すなわち、バリエーション再配列が磁場により再配列するのは、基本的に結晶磁気異方性定数の大きさ、双晶せん断量の大きさ、ならびに双晶変形応力の大きさの関係により決まるという考えに基づき、これらの値を定量評価するというものである。これらの評価のために、 Fe_3Pt の単結晶を育成し、上記の評価に必要な各種物性測定を行った。

第三は、 Fe_3Pt においてなぜ、バリエーション再配列が容易に実現できる FCT マルテンサイトが生成できるかを明確にするものであ

り、電子構造計算を行うことにより FCT マルテンサイトが生成する理由について調査した。

4. 研究成果

(1) BCT 相における磁場誘起歪

規則度 $S=0.48$ の試料は、約 140K で FCT マルテンサイトに変態し、つづけて約 125K で BCT マルテンサイトに変態する。この単結晶試料を用いて BCT マルテンサイトである 4.2K において磁場誘起歪を測定した。試料は磁場方向に約 0.015%伸びたが、この歪は格子定数から予想できるバリエーション再配列による歪と比べると二桁以上小さいため、磁場によるバリエーション再配列は起きていないと結論付けることができる。また、磁場印加過程と磁場除去過程の間において歪にヒステリシスは現れておらず、さらに同時に測定した磁化曲線においてもヒステリシスは現れていなかった。これらの結果からもまた、BCT マルテンサイトでは磁場によるバリエーション再配列は起きないことが明らかとなった。

この実験により、同じ合金であっても、生成するマルテンサイトの種類によって、磁場によるバリエーション再配列が起きたり起きなかったりすることが初めて明らかとなった。

(2) 磁場によるバリエーション再配列の機構

Fe_3Pt の FCT マルテンサイトにおいて磁場によるバリエーション再配列が生じるのは結晶磁気異方性が駆動力となっているためと考えられる。規則度 $S=0.75$ の試料を用いて、FCT マルテンサイトにおける結晶磁気異方性を磁化測定により求めた。結晶磁気異方性定数 K_u の値は温度上昇にともない低下し、その値は 400kJ/m^3 から 200kJ/m^3 の間で変化することが明らかとなった。

Fe_3Pt のマルテンサイト相における結晶磁気異方性定数の定量評価はこの研究が世界で初めてであり、今後、結晶構造と結晶磁気異方性定数との関係の研究進展に大いに貢献する研究成果である。

結晶磁気異方性がある場合、磁場下において方位の異なるバリエーション間には最大で、 K_u の大きさのエネルギー差が生じる。このエネルギー差があるとき、その界面である双晶界面には $\tau_{\text{mag}}^m = K_u/s$ で表わされる磁氣的せん断応力が働くと考え、その値を求めることとした。ここで、分母に現れる s は双晶せん断量であり、マルテンサイト相の格子定数より容易に得られる。このようにして評価した τ_{mag}^m はマルテンサイト状態の全温度域にわたって、約 3MPa 程度であることがわかった。この大きさもまた、 Ni_2MnGa において報告され

ている値と同程度の大きさである。

FCT マルテンサイトにおいて、磁場によりバリエーション再配列が可能となるのは、この磁氣的なせん断応力の値が双晶変形に必要な応力 τ_{req} を超えるためであると考え、 τ_{req} を単結晶を用いた圧縮試験により求めた。その結果、 τ_{req} の値は温度上昇にともない低下し、約 1MPa から 0.2MPa の範囲で変化することが明らかとなった。このことより、 $\tau_{mag}^m > \tau_{req}$ の関係がマルテンサイト変態温度以下の全ての温度範囲において成り立っていることが確認できた。

同様の、評価方法を BCT マルテンサイトを生成する $S=0.48$ の試料についても行った。その結果、BCT マルテンサイト状態では τ_{mag}^m の値は約 0.3MPa 程度であり、FCT マルテンサイト状態の 1 割程度しかないことがわかった。これに対して BCT マルテンサイトにおける τ_{req} の値は 10MPa 以上であり、FCT マルテンサイトにおける値の 10 倍程度となっている。したがって、BCT マルテンサイトにおいて磁場によるバリエーション再配列が起きないのは $\tau_{mag}^m \ll \tau_{req}$ であるため、すなわち、磁氣的に発生可能なせん断応力が、双晶変形に必要な応力に達していないためと結論づけることができる。

以上のように、 Fe_3Pt において磁場によるバリエーション再配列が起きるか否かは、 τ_{mag}^m と τ_{req} の大小関係により説明できることが明らかとなった。 Fe_3Pt におけるこのような、定量評価の成功は世界初であり、今後の強磁性形状記憶合金の開発に大いに貢献するものと考えられる。

(3) FCT マルテンサイトの生成機構

上記(1)で見たように、BCT マルテンサイトにおいては、巨大磁場誘起歪を発生させることができない。したがって、今後合金設計により Fe_3Pt の特性を向上させるためには、BCT マルテンサイトの生成を抑えて、FCT マルテンサイトを生成させる必要がある。そこで、FCT マルテンサイトが Fe_3Pt において生成する機構について電子状態から考察することとした。

本研究で計算した Fe_3Pt の母相状態 ($L1_2$ 型構造)における電子状態密度において、マジョリティスピンバンドの電子は E_f 以下にあり、不安定性の要因は見られなかった。一方、マイノリティスピンバンドは、フェルミエネルギー E_f より少しだけ低い位置に鋭いピークを有することがわかった。このような鋭いピークが E_f 付近にあることは、バンドヤーンテラー効果により正方晶歪が生じ、FCT 相が生成することを強く示唆している。

そこで、母相に正方晶歪を与えた状態の仮想構造に対して電子状態の計算を行い、軸比変化にともなう状態密度の変化を調べた。そ

の結果、 E_f 直下にある鋭いピークが分裂し、エネルギーの低い位置により多くの電子が入ることが明らかとなった。すなわち、 Fe_3Pt における FCT 相の生成はバンドヤーンテラー効果によるものであり、前述した状態密度のピーク位置と E_f との関係が FCT マルテンサイトの出現に重要であることが明確となった。

この成果は、今後 FCT マルテンサイトを生成する合金を設計するための指針を与えるものと期待できる。

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 12 件)

T. Fukuda, H. Maeda, M. Yasui and T. Kakeshita: "Influence of magnetocrystalline anisotropy on martensitic transformation under magnetic field of single-crystalline Ni_2MnGa ", *Scr. Mater.* 60 (2009) 261-263 査読有

T. Fukuda and T. Kakeshita: "Effect of magnetic field on martensite to intermediate phase transformation in Ni_2MnGa ", *Advanced Materials Research* 52 (2008) 199-203 査読有

N. Okamoto, T. Fukuda and T. Kakeshita: "Temperature dependence of rearrangement of martensite variants by magnetic field in 10M, 14M and 2M martensites of Ni-Mn-Ga alloys" *Mater. Sci. Eng. A* 481-482 (2008) 306-309 査読有

T. Kakeshita, J-H. Kim and T. Fukuda: "Microstructure and transformation temperature in alloys with a large magnetocrystalline anisotropy under external fields", *Mater. Sci. Eng. A* 481-482 (2008) 40-48 査読有

T. Fukuda and T. Kakeshita: "Giant magnetic field induced strain in ferromagnetic shape memory alloys and its condition", *Materials Science and Technology* 24 (2008) 890-895 査読有

S. Farjami, M. Yasui, T. Fukuda, T. Kakeshita: "Selected formation of a variant in $L1_0$ -type $CoPt$ realized by ordering heat treatment under magnetic field" *Scr. Mater.* 58 (2008) 811-814 査読有

M-S. Choi, T. Yamamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita, E. Taguchi and H. Mori: "Difference between the R-phase and the commensurate phase in iron-doped Ti-Ni shape memory alloys", *Philos. Mag.* 88 (2008) 2449-2460 査読有

E. Bonnot, L. Manosa, A. Planes, D. S. Parra, E. Vives, B. Ludwig, C. Strothkaemper, T. Fukuda and T. Kakeshita: "Acoustic emission in the fcc-fct martensitic transition of Fe68.8Pd31.2" *Phys. Rev. B* 78 (2008) 184103 査読有

T. Fukuda, J-H Kim, T. Kakeshita: "Effect of magnetic field on martensitic transformation temperature in Ni₂MnGa with single variant and multi-variant states", *Mater. Sci. Forum* 539-543 (2007) 3243-3248 査読有

T. Kakeshita and T. Fukuda: "Control of microstructure driven by magnetic field in ferromagnetic intermetallics", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 980 (2007), 121-129 査読有

T. Fukuda, N. Okamoto, T. Kakeshita: "Onset magnetic field for rearrangement of martensite variants in Ni₂MnGa", *Mater. Sci. Forum* 561-565 (2007), 1109-1112 査読有

S. Farjami, M. Yuge, T. Fukuda, T. Terai and T. Kakeshita: "Effect of magnetic field on α - β transformation in Fe-Rh alloys", *Mater. Trans.* 48 (2007) 2821-2825. 査読有

[学会発表](計 7 件)

関田さやか、福田隆、掛下知行: "Fe₃Pt マルテンサイトの結晶磁気異方性と磁場によるバリアント再配列機構" 日本金属学会 2008 秋季講演大会, 講演番号 766

T. Kakeshita, T. Terai and T. Fukuda: "Control of Crystallographic Domain by Magnetic Field in Ferromagnetic Shape Memory Alloys and Antiferromagnetic CoO" ICOMAT'08 July 1, Santa-Fe

掛下知行、福田隆: "強磁性形状記憶合金の磁場による双晶変形条件" 日本金属学会 2008 年春季(142 回)大会(3 月 26-28)講演番号 S4.38

山本琢也、福田隆、掛下知行: "Fe₃Pt の電子状態と FCT マルテンサイト変態", 日本金属学会 2008 年春季(142 回)大会(3 月 26-28)講演番号 277

T. Sakon, T. Fukuda and T. Kakeshita: "Magnetic-Field-Induced Strain of Fe-based Ferromagnetic Shape-Memory Alloy in a Pulsed Magnetic Field" MRS 2007 Fall meeting, BB5.5

掛下知行、福田隆: "磁場による強磁性形状記憶合金の組織・機能制御" 日本鉄鋼協会 2007 秋季大会 討 3 5

左近拓男、小玉靖、野尻浩之、福田隆、掛下知行: "パルス磁場下における形状記憶合金 Fe₃Pt の磁場誘起歪み", 日本金属学会 2007 春季大会(140 回千葉) 講演番号 761

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

福田 隆(FUKUDA TAKASHI)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 5 0 2 2 8 9 1 2

(2) 研究分担者

掛下 知行(KAKESHITA TOMOYUKI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 9 0 1 2 7 2 0 9

寺井 智之(TERAI TOMOYUKI)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 2 0 3 4 6 1 8 3

(3) 連携研究者