

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：34316

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560798

研究課題名(和文)パルス磁場と定常磁場での新規ホイスラー合金のマルテンサイト変態の時間依存性の研究

研究課題名(英文) Experimental Study of the time dependences of the martensite transition of novel Heusler alloys in pulsed and steady magnetic fields

研究代表者

左近 拓男 (Sakon, Takuo)

龍谷大学・理工学部・教授

研究者番号：80271964

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：新規ホイスラー磁性合金Ni<sub>50-x</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>32.5</sub>Ga<sub>18.5</sub>(0 < x < 9)多結晶のX線回折、熱膨張、磁化、DSC、磁場誘起歪みの実験を行ない、考察を行なった。(1)熱膨張：熱ヒステリシス T<sub>65</sub>Kと通常のNi<sub>2</sub>MnGa型磁性形状記憶合金と比べて大きな熱ヒステリシスを示した。(2)磁化：パルス磁場での磁化測定では巨大な磁気エントロピーを観測した。値は S = 12J/kgK程度だが、19TではT<sub>ad</sub> = 50 Kものひろい温度範囲で観測された。1/1000秒という高速度での磁場応答性が観測されたことから磁気冷凍材料、磁気アクチュエータや磁気振動子などへの応用が期待される結果となった。

研究成果の概要(英文)：Thermal strain, magnetostriction and magnetization measurements of Ni<sub>41</sub>Co<sub>9</sub>Mn<sub>31.5</sub>Ga<sub>18.5</sub> polycrystalline ferromagnetic shape memory alloy (FSMA) were performed. The reverse martensite and martensite transition temperatures (TR, TM) decreased gradually with increasing magnetic field. The field dependence of the TM, dTM/dB, is -4.2 K/T and that of the TR, dTR/dB, is -7.9 K/T. The metamagnetic transition appeared between 330 K and 390 K. The results of giant hysteresis of thermal strain and magnetization indicate that a magneto-structural transition occurred at TM. The region above TM or TR is the ferromagnetic austenite phase and that below TM or TR is the paramagnetic or weak ferromagnetic martensitic phase. At constant temperature, a magnetic field-induced strain was observed with a value of 0.001, which indicates that this alloy is sensitive to magnetic fields. Strong magneto-structural coupling was revealed by the magnetic properties and phase transitions.

研究分野：磁性物理学

キーワード：遍歴電子磁性 強磁場磁性 ホイスラー合金 形状記憶合金 磁化 磁気熱量効果 示差熱量測定

1. 研究開始当初の背景

$Ni_{50-x}Mn_{12.5}Fe_{12.5}Ga_{25-x}$ ,  $Ni_2Mn_{1-x}Cu_xGa$ ,  $Ni_2MnGa_{1-x}Cu_x$  などのホイスラー合金は室温付近でマルテンサイト変態  $T_M$  と磁気相転移  $T_C$  を起こすことで磁気材料として注目されている。本研究ではマルテンサイト変態と磁気相転移がほぼ同じ温度で起こる組成の合金に着目し、パルス磁石ならびに定常磁場電磁石を用いたマルテンサイト変態の時間依存性の実験を行ない、その結果からマルテンサイト変態の速度依存性ならびに、変態に必要なエネルギーギャップであるポテンシャルバリアーなどの熱力学的な量を求め、結晶変態と磁性との相関に関する知見を得ることを目的とする。実験としては熱膨張、磁化、比熱の実験を行ない、さらに理論的考察から格子変形と磁性の相関を解明する。

2. 研究の目的

$Ni_2MnGa$  型形磁性状記憶合金である  $Ni_{50-x}Co_xMn_{32}Ga_{18}$  の物性および磁性の研究は、Albertini らにより行なわれた[1]。この系の合金は、Co の添加量を増やすことで、マルテンサイト転移温度  $T_M$  と逆マルテンサイト転移温度  $T_R$  が室温あるいはそれ以上の温度まで上昇する。また、 $T_M$ ,  $T_R$  近傍では大きな磁化の変化が観測され、このことは、構造相転移と磁性が相関していることを示している。通常の  $Ni_2MnGa$  型強磁性形状記憶合金では、マルテンサイト相で強磁性、オーステナイト相で強磁性または常磁性を示すが、Co ドープされた合金では、マルテンサイト相の低温で強磁性であったものが  $T_R$  より低温で常磁性となり、転移温度の  $T_R$  以上のオーステナイト相でふたたび強磁性となる Re-entrant ferromagnetism を呈する。この性質は  $Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{13.3}(In13.3)$  でも見られる[2]。

また、実験結果をもとに作成された磁気相図から、 $T_M$ ,  $T_R$  とともに磁場の上昇とともに低下が見られた。通常の強磁性形状記憶合金では、磁場の上昇とともに  $T_M$ ,  $T_R$  が上昇するのは対照的である。

我々は上記の研究例を参考にして、 $Ni_{50-x}Co_xMn_{32.5}Ga_{18.5}$  を育成し、特に  $x=9$  について実験的研究を行った[3]。

3. 研究の方法

$Ni_{50-x}Co_xMn_{32.5}Ga_{18.5}$  ( $0 \leq x \leq 9$ ) 多結晶の育成はアーク溶解法を用いて、山形大学工学部でなされた。粉末 X 線回折から得られた室温 298 K (マルテンサイト相) における結晶構造はどの  $x$  濃度においても  $DO_{22}$  型正方晶である。温度領域は室温以上、440 K 以下 (摂氏 170 度程度) なので、主にヘリウムフリー超伝導磁石を使用した。このマグネットはインサート部の内径が 100 mm 程度と大きいので自由

度が大きく使える。実験用のデュワーは自作のものを使用した。磁場中心はトップフランジから 220 mm なので、全長 400 mm 程度のコンパクトなデュワーを作製した。従来の 20TSM 用の VTI では全長が 2500 mm にもなっていたが、全長を短くすることで試料棒や配線も短くすることができ、振動やノイズを抑えることが可能となった。

磁気相図を作成する際に、磁場による転移温度の変化を詳細に測定したいので、磁場一定での精密な熱膨張 (歪みゲージの電気抵抗の測定による線膨張測定) が必要である。室温以上はニクロム線のヒータをデュワー内部に巻いて、定電流電源で電流を流して、温度制御を行なった。試料の熱膨張実験には歪みゲージを用いた線膨張測定法を用いた。磁化測定は秋田大学および龍谷大学の 26mm ビッター型パルス磁石を用いた。この目的は、パルス磁場での磁気応答性を確認するためである。示差熱量測定 Heat flow DSC 測定は 5 K/分の温度挿引条件で行なった。

4. 研究成果

Fig. 1 に  $Ni_{41}Co_9Mn_{32.5}Ga_{18.5}$  ( $x=9$ ) の零磁場および一定磁場での熱膨張の温度依存性を示す。零磁場では 280 K のマルテンサイト状態から温度を上昇させると 380 K で伸張し、390 K では明確な折れ曲がり "bent" が観測された。オーステナイト相では直線的な増加を示した。440 K から降温すると

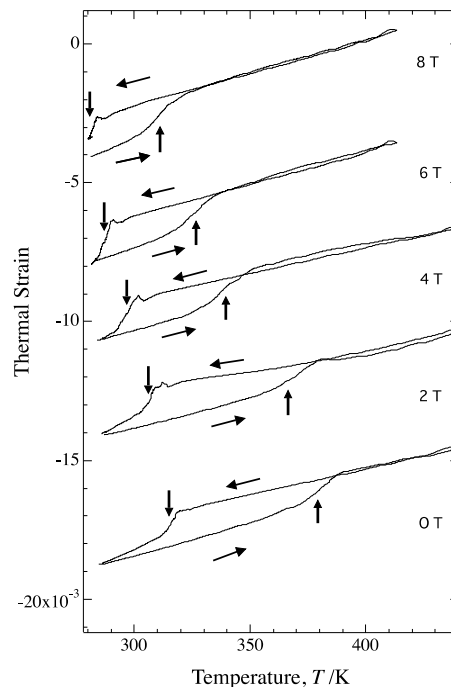


Fig.1 Thermal strain of  $Ni_{41}Co_9Mn_{32.5}Ga_{18.5}$  ( $x=9$ ).



magnetization and magnetostriction of  $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{31.5}\text{Ga}_{18.5}$  ( $x = 9$ ). The magnetization was measured in pulse fields. The magnetostriction was measured in static fields.

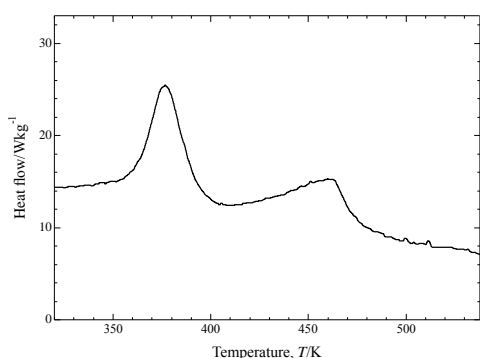


Fig.5 DSC heat flow of  $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{31.5}\text{Ga}_{18.5}$  ( $x = 9$ ).

The measurement was performed with heating process.

ここでは逆マルテンサイト転移における考察を行なう。磁場の変化 ( $B$ ) に伴う転移温度の変化  $T_R$  はクラウジウス-クラペイロンの公式を用いて次式のように書ける。

$$\frac{\Delta B}{\Delta T_R} \approx \frac{dB}{dT_R} = -\frac{\Delta S}{\Delta M} \quad (2)$$

ここで、 $M$  と  $S$  は、マルテンサイト転移に伴う磁化の変化量と、エントロピー変化量である。実験結果から、 $dB/dT_R = -0.13$  T/K である。一方、DSC 測定から求められる  $S$  は  $7.3$  J/kgK であり、磁化測定より  $M = 40$  Am<sup>2</sup>/kg であるので、(2)式より、 $-S/M = -0.18$  T/K となる。実験結果の  $-0.13$  T/K と比べて計算値は 30 %ほど大きな値となったが、これはマルテンサイト構造相転移による潜熱の影響もあるためだと考えられる。

2014 年度中に、最高磁場 20 T でのパルス磁場中磁化測定を、230 K から 410 K までおこなった。その結果を用いて磁気エントロピーを求めたところ、その温度依存性は長方形または台形の形となり、片岡らの理論を支持する結果となった [6]。この実験結果と考察は現在学術論文として執筆中であり公表は控える。

#### 4. まとめ

新規ホイスラー磁性合金  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38.5}\text{Ga}_{18.5}$  ( $0 \leq x \leq 9$ ) 多結晶の X 線回折、熱膨張、磁化、DSC、磁場誘起歪みの実験を行ない、考察を行なった。大気圧下において、磁性と構造相転移との強い相関が観測された。

(1) 熱膨張：オーステナイト相から冷却すると、収縮が観測された。この温度はマルテン

サイト転移温度  $T_M$  であり、X 線回折の結果と照らし合わせると  $L2_1$  型立方晶から  $DO_{22}$  型正方晶に転移することにより、全体の 2/3 は正方晶の短軸方向を向き、残りの 1/3 は長軸方向を向くために、全体としては収縮するためである。マルテンサイト相から温度を上昇させると伸張が観測された。この温度は逆マルテンサイト温度  $T_R$  に相当する。熱ヒステリシス  $T = T_R - T_M = 65$  K と通常の  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  型磁性形状記憶合金と比べて大きな熱ヒステリシスを示した。

(2) 磁気相図：熱膨張から磁気相図を作成した。マルテンサイト転移温度  $T_M$  と  $T_R$  の磁場依存性はそれぞれ、 $dT_M/dB = -4.2$  K/T、 $dT_R/dB = -7.9$  K/T となった。

多くの形状記憶合金は正の値であり、せいぜい 1 K/T 程度であるが、この合金は負の大きな値を取る。この原因は、 $dT_M/dB > 0$  の合金は、マルテンサイト相で強磁性、オーステナイト相で常磁性であり、磁場を印加することで強磁性状態が安定となり  $T_M$  が上昇するが、 $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{31.5}\text{Ga}_{18.5}$  ( $x = 9$ ) ではマルテンサイト相で常磁性、オーステナイト相で強磁性であり、磁場を印加することで強磁性状態が安定となり  $T_M$  が低下する。

(3) 磁場誘起歪み：大気圧、350 K において 0.1 % の磁場誘起歪みが観測された。同時にメタ磁性転移も観測された。このことは、マルテンサイト相において磁場を印加すると、常磁性から強磁性に磁気相転移 (メタ磁性転移) が起こり、それと同時に逆マルテンサイト構造相転移が起こることを示している。磁場により容易にマルテンサイト転移が起こることと、転移温度が磁場に対応して大きく変化することから、結晶構造と磁性との強い相関が存在することが確認できた。

Table The lattice parameters of  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38.5}\text{Ga}_{18.5}$  determined by the X-ray powder diffraction.

$\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38.5}\text{Ga}_{18.5}$	$a$ (Å)	$c$ (Å)
$x = 0$	3.8459	6.7368
$x = 5$	3.8666	6.6754
$x = 7$	3.8679	6.6417
$x = 9$	3.8794	6.6247

#### 参考文献

- [1] F. Albertini *et al.*, Mat. Sci. Forum 684 (2011) 151.
- [2] R. Kainuma *et al.*, nature 439 (2006) 957.
- [3] T. Sakon *et al.*, Materials Transactions 54 (2013) 9.
- [4] K. N. Melton *et al.*, Proc. Int. Conf. Martensite Transformations, p. 1053 (JIM, Sendai, Japan, 1986)
- [5] M. Kataoka *et al.*, Phys. Rev. B 82 (2010) 214423.
- [6] M. Kataoka *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. 361 (2014) 34-43.

## 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7件)

1. H. Nishihara, K.Sato, H.Akai, C.Takiguchi, M.Geshi, T.Kanomata, T.Sakon, T.Wada, " Ab initio study of  $^{59}\text{Co}$  NMR spectra in  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  Heusler alloys" Physica B Vol.465(2015)66-70. 査読有  
doi:10.1016/j.physb.2015.02.018
2. Takuo Sakon, Kohei Otsuka, Junpei Matsubayashi, Yuushi Watanabe, Hironori Nishihara, Kenta Sasaki, Satoshi Yamashita, Rie Y. Umetsu, Hiroyuki Nojiri and Takeshi Kanomata, "Magnetic Properties of the Ferromagnetic Shape Memory Alloys  $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{27-x}\text{Ga}_{23}$  in Magnetic Fields" Materials Vol.7 (2014) 3715-3734. 査読有  
doi:10.3390/ma7053715
3. Y. Hayasaka, S. Aoto, H. Date, T. Kanomata, X. Xu, R.Y. Umetsu, M. Nagasako, T. Omori, R. Kainuma, T.Sakon, H. Nishihara, K.R.A. Ziebeck, "Magnetic phase diagram of ferromagnetic shape memory alloys  $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Fe}_x$ " Journal of Alloys and Compounds Vol.591 (2014) 280-285. 査読有  
doi:10.1016/j.jallcom.2013.12.035
4. T. Sakon, K. Koyama, O. Kamiya, S. Awaji, S. Nakamura, T. Nojima, H. Nojiri, K. Watanabe, M. Hiroi, "High-Field Magnetization Measurements of  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ ", J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 82 (2013)044802 (4pages). 査読有  
<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.044802>
5. T. Sakon, H. Nagashio, K. Sasaki, S. Susuga, D. Numakura, M. Abe, K. Endo, S. Yamashita, H. Nojiri, T. Kanomata, " Thermal strain and magnetization of the ferromagnetic shape memory alloy  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{23}$  in a magnetic field" Journal of Physics and Chemistry of Solids Vol. 74, No.1 (2013) pp. 158-165. 査読有  
doi:10.1016/j.jpccs.2012.09.004
6. T. Sakon, K. Sasaki, D. Numakura, M. Abe, H. Nojiri, Y. Adachi, T. Kanomata, " Magnetic Field-Induced Transition in Co-Doped  $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{31.5}\text{Ga}_{18.5}$  Heusler Alloy", Materials Transactions, Vol. 54, No. 1 (2013) pp. 9 - 13. 査読有  
<http://doi.org/10.2320/matertrans.M2012289>
7. T.Sakon, Y.Adachi, T.Kanomata, "

Magneto-Structural Properties of  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Ferromagnetic Shape Memory Alloy in Magnetic Fields", Metals Vol.3 (2013) pp. 202-224. 査読有  
doi:10.3390/met3020202

[学会発表](計2件)

1. T. Sakon, R.Y. Umetsu, H. Nishihara, H. Nojiri, T. Kanomata, "Physical and Magnetic Properties of Magnetic Shape Memory Alloys  $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{27-x}\text{Ga}_{23}$  and  $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Fe}_x$ ", MRS2014 fall meeting, Boston, USA. YY5.27, 2014年12月2日
2. T. Sakon, Y. Adachi, R.Y. Umetsu, H. Nojiri, T. Kanomata, "Ni2MnGa Heusler type magnetic shape memory alloys", World Congress of Advanced Materials -2014 (WCAM-2014) Frontier 131. Chongqing, China. 2014年6月8日

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: 磁気アクチュエータ  
発明者: 左近 拓男  
権利者: 学校法人龍谷大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2013-267480  
出願年月日: 2013年12月25日  
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

左近 拓男 (SAKON, Takuo)  
龍谷大学・理工学部・教授  
研究者番号: 80271964

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

安達義也 (ADACHI, Yoshiya)  
山形大学・工学部・准教授  
研究者番号: 60262416

藤田麻哉 (FUJITA, Asaya)  
産総研中部グリーン磁性材料研究センター  
材料解析・開発チーム・チーム長  
研究者番号: 10323073