

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：51303

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760583

研究課題名(和文)低磁場駆動するメタ磁性形状記憶合金の基礎研究と熱磁気モーターの試作

研究課題名(英文)The trial production of thermomagnetic motor and fundamental researches in metamagnetic shape memory alloys driven by low magnetic field

研究代表者

伊東 航 (Ito, Wataru)

仙台高等専門学校・マテリアル環境工学科・准教授

研究者番号：30559852

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：巨大歪み、高い外部発生応力、即応答性の三拍子を兼ね備えたマルチフェロイック材料として期待されるNiMn基メタ磁性形状記憶合金の研究である。現時点では、磁場誘起変態させるために数テスラを超える強磁場が必要であり、これが実用化を阻む最大の問題点となっている。これらを解決するため、様々な合金系および組成で基礎研究を積み重ねた。その結果、ボロン元素の添加が結晶粒界の脆弱性を抑制する効果があることが明らかとなった。また、Co置換が母相とマルテンサイト相の磁化の差を大きくすることに有効であり、その現象理解を深めることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Recently, NiMn-based metamagnetic shape memory alloys have attracted great interest as high performance multiferroic materials showing many interesting properties. However, the polycrystalline specimens obtained using conventional melting practices are difficult to use for actuator applications because of their considerable brittleness. In order to resolve these problem, in the present study, the martensitic transformation and magnetic properties in several alloy systems have been investigated basically.

It can be found that the addition of B results in the suppression of the brittle grain boundaries. Therefore, it was found that the Co-doped Ni-Mn-Z quaternary alloys show a drastic change of magnetization by martensitic transformation from a ferromagnetic P phase to a very weakly magnetic M phase.

研究分野：材料組織学分野

キーワード：メタ磁性形状記憶合金 磁場誘起変態 ホイスラー合金

1. 研究開始当初の背景

本研究で着目したマルチフェロイクス材料は、研究代表者がこれまで研究を重ねてきた NiMn 基メタ磁性形状記憶合金である。この合金は主に、(1) 強磁性母相 (高温相) から常磁性マルテンサイト相 (低温相) への 1 次の構造相変態、(2) 各相の磁化の差 ΔM が大きいことに起因して生じる磁場誘起逆マルテンサイト変態の発現、(3) またこの変態に伴う磁場誘起の形状回復効果 (メタ磁性形状記憶効果)、(4) 巨大歪み、高い外部発生応力、即応答性の 3 拍子を兼ね備えた次世代アクチュエータ材料、という特徴がある。

しかし、現時点では、磁場誘起変態させるために数テスラを超える磁場が必要であり、これが実用化を阻む最大の問題点となっている。さらに、磁場誘起変態をする合金系は、研究代表者らが発見した NiMnX (X=In, Sn, Al) 基合金の他には、実用レベルを超越した 10 数テスラ以上の強磁場印加が必要な合金系がいくつか報告されているだけである。また、実用化を阻むもう一つの大きな要因は、マルテンサイト変態を繰り返すことで崩壊してしまうほどの結晶粒界の脆弱性である。近年研究代表者らは多結晶でも良好な延性を示す NiCoMnAl 合金を発見したが、変態ヒステリシスが約 50 K (ケルビン) と大きく、そのため磁場誘起変態に必要な磁場も大きい。このように、メタ磁性形状記憶合金の実用化のためには、弱磁場誘起変態と延性の改善が必須である。つまり、磁場誘起変態の発現機構の解明が必要不可欠であり、これまで以上に系統的な基礎研究を積み重ねることが必要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は研究代表者らが見出した Ni-Mn-X (X = In, Sn, Al) 基合金を中心に、低い磁場で磁場誘起変態が発現し、さらに高加工性を有するメタ磁性形状記憶合金を開発し、その応用に向けた試作品を作製することである。初年度は主に低磁場変態実現のための系統的な基礎研究を行う。母相とマルテンサイト相の間の磁化の差の起源および変態ヒステリシス低下の起源を明らかにする。翌年度以降は、加工性の改善と熱磁気モーターの試作品の作製を平行して研究を進める。

3. 研究の方法

様々に組成を変化させた Ni-Co-Mn- (In, Sn, Al) 基合金をアルゴン雰囲気中の高周波溶解にて作製する。得られたインゴットを石英管中に真空もしくはアルゴン封入し、所定の温度で溶体化熱処理を施し、氷水中に焼き入れて測定試料とする。

その後、光学顕微鏡を用いた組織観察、熱分析装置を用いたマルテンサイト変態温度および規則-不規則変態温度の決定、VSM および SQUID 磁力計を用いた磁気変態温度および飽和磁化の測定、透過電子顕微鏡および

粉末 X 線回折による結晶構造同定、引張・圧縮試験機を用い形状記憶特性の評価を行う。

4. 研究成果

(1) 加工性の改善

本研究では、メタ磁性形状記憶合金の問題点の一つである合金の脆弱性に着目した。脆弱性を改善する方法の一つに、結晶粒界強化に有効な元素の添加が挙げられる。代表的な事例としては、Ni₃Al 金属間化合物の B 添加による延性改善がある。これは、粒界脆性を示す Ni₃Al 金属間化合物に少量の B を添加することで、粒界破壊が著しく抑制され、常温延性が大幅に改善されたという例である。この報告は、ほぼ延性を示さない金属間化合物の粒界脆性の改善に成功した稀な例として注目を集めた。今回は、メタ磁性形状記憶合金である NiMnIn および NiMnSn 三元合金に B 元素を添加し、微細組織や諸特性に及ぼす影響を調査した。

図 1 に今回作製した NiMnInB の反射電子像を示す。母相中の粒界、粒内によらず黒い球状の析出物が確認できる。組成分析の結果、母相から B は検出されず、添加した B はすべて析出物側に分配されたことが明らかになった。析出の仕方は NiMnInB 合金と NiMnSnB 合金で異なり、NiMnSnB の場合は B 化合物が主に粒界に析出した。また、B 添加量が多いほど析出量は増加し、結晶粒界の割れが抑制された。

マルテンサイト変態温度は B および In 濃度に大きな影響を受ける。B 添加量の増加に伴い、温度ヒステリシスの減少傾向が見られた。マルテンサイト相の結晶構造は 6M 長周期マルテンサイト構造由来のピークが確認され、B 添加の影響はないと言える。また、B 析出物是非磁性であり、B の添加は、メタ磁性形状記憶合金の磁場誘起逆変態を阻害することはないと言える。

なお、世界的にメタ磁性形状記憶合金の加工性を改善する研究はほとんど行われておらず、B 添加によって磁気特性に影響を与えずに粒界割れを抑制することができた成果は大きいと考える。

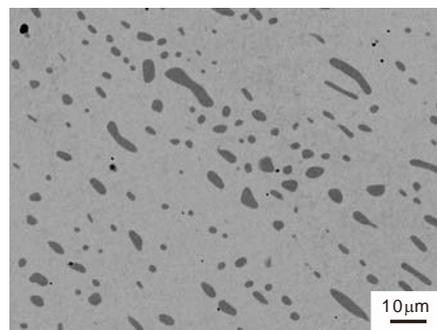


図 1 Ni₅₀Mn₃₅In₁₃B₂ 合金の反射電子像

(2) 変態ヒステリシスの低減

NiMnAl 基メタ磁性形状記憶合金は、In や Sn 系合金と比較すると、加工性に優れる特徴を示す。しかし、変態ヒステリシスが大きい

ため、磁場誘起変態の発現には NiCoMnIn 合金以上の強磁場印加が必要となる。そこで本研究では、NiCoMnAl 合金の変態ヒステリシス低減を試みた。これまで、ほとんどのメタ磁性形状記憶合金の研究は、ホイスラー化合物の化学量論組成である Ni₅₀Mn₂₅Z₂₅(Z=In, Sn, Al など)を中心にして、現象理解を容易にするため Ni 濃度を 50 at.%に固定して行われてきた。しかし、Oikawa らは、NiMnIn 三元合金において、Ni 濃度を 50 at.%から減らすことで大幅に変態ヒステリシスを低下させると報告している。今回は、NiCoMnAl 合金の Ni および Co の含有量を変化させて変態ヒステリシスや磁気特性について調査した。

(Ni, Co)₄₈Mn_{52-x}Al_x および (Ni, Co)₄₆Mn_{54-x}Al_x 合金を作製し、組織観察を行った。いずれも単相試料が得られ、加熱冷却に伴うマルテンサイト変態の発現を確認した。一部の合金においては、ある一定の温度以下で変態が停止するカイネティックアレスト現象が見られた。図 2 に NiCoMnAl 合金の縦断面状態図を示す。過去に報告した 50Ni 断面のデータも参考として記載している。ここから、Ni+Co の断面を低濃度側に变化させることで、M_s 温度が低下し、T_c は高くなることわかる。Al 濃度依存性については 50 断面試料とほぼ同様の傾向であった。しかし、目標としていた変態温度ヒステリシスの顕著な低減は確認出来なかった。一方、母相とマルテンサイト相の飽和磁化の差 ΔM は増加が見られた。ホイスラー合金の磁性は、Mn と Mn の強磁性カップリングが担うことが知られる。Ni サイトに過剰な Mn が位置したことにより、Ni サイト (アンチサイト) の Mn と Mn サイトの Mn が何らかの磁氣的相互作用が働いたと示唆される。現在のところ、詳細は不明であるが、同様の合金設計を施すことで更なる磁気特性の向上が期待できる結果となった。

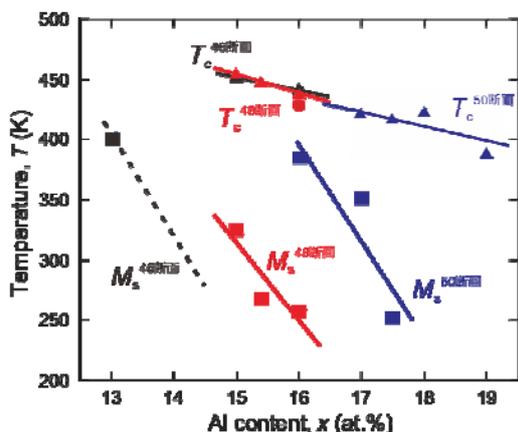


図 2 NiCoMnAl 合金の縦断面状態図

(3) Co 置換による磁気特性の変化

前項でも述べたように、メタ磁性形状記憶合金の磁気特性において、各サイトに原子が位置した時の Mn-Mn 間磁氣的相互作用の振る舞いを理解することは非常に重要である。

今回は Ni-Mn-Sn 合金に対して Co 置換をしたときに得られる諸特性の変化を、メスバウアー分光測定、交流磁化測定ならびに粉末中性子回折測定を共同研究者とともに行った。Fe 同位体元素である ⁵⁷Fe を微量添加した Ni₅₀Mn_{36.5}⁵⁷Fe_{0.5}Sn₁₃ 合金粉末試料を用いて、様々な温度における磁気状態を調べるためにメスバウアー分光測定を行った。マルテンサイト変態温度直下の温度 (T = 264 K) において、常磁性状態であることを示すシングレット型のスペクトルがはっきりと観測された。さらに低温ではブロッキング状態であることがわかった。また、母相強磁性の局所的な磁気配列が Co 元素添加で大きく変化することが明らかとなった。

本合金系のマルテンサイト変態時において、巨大ひずみを得るためには母相強磁性とマルテンサイト相の磁化の差が大きければ大きいほど有利である。したがって、Ni-Mn-Z (Z = Ga, In, Sn, Sb) 三元合金に対して Co を添加することは母相の強磁性を増強する意味で効果的である。それと同時に、マルテンサイト相の磁化の値が Co 添加によって大きく減少することが実験事実として知られており、今回の結果からもマルテンサイト相が常磁性であることも明らかとなったが、この起源について明らかになっておらず、今後の解明が期待される。

今回の研究期間では、幅広い組成および合金系で加工性および変態ヒステリシスの改善を目標に実験を行い、様々な事項が明らかとなったが、実用化に持っていきけるような最適な合金組成や熱処理条件を見出すまでには至らなかった。そのため、当初の目標であった熱磁気モータの試作まで手をつけることは叶わなかった。今後も、基礎研究を積み重ねて実用化へ進めるよう研究を進めていく。

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) 梅津理恵、許焜、伊東航、鹿又武、貝沼亮介、メタ磁性形状記憶効果を示す Ni 基ホイスラー合金の磁気特性、まてりあ、査読有、54 巻、3 号、2015、98-104
DOI: 10.2320/material.54.98
- (2) Rie Y Umetsu, Xiao Xu, Wataru Ito, Takumi Kihara, Kohki Takahashi, Masashi Tokunaga, Ryosuke Kainuma, Magnetic Field-Induced Reverse Martensitic Transformation and Thermal Transformation Arrest Phenomenon of Ni₄₁Co₉Mn₃₉Sb₁₁ Alloy, metals、査読有、4 巻、2014、609-622
DOI: 10.3390/met4040609

- (3) Xiao Xu, Wataru Ito, Takeshi Kanomata, Ryosuke Kainuma, Entropy Change during Martensitic Transformation in $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ Metamagnetic Shape Memory Alloys, entropy, 査読有、16 巻、3 号、2014、1808-1818
DOI: 10.3390/e16031808

[学会発表] (計 4 件)

- (1) 後藤俊太、伊東航、Ni-Co-Mn-Al メタ磁性形状記憶合金のマルテンサイト変態挙動と磁氣的性質、第 20 回高専シンポジウム in 函館、2015 年 1 月 10 日、函館工業高等専門学校 (北海道函館市)
- (2) Rie Y Umetsu, Xiao Xu, Wataru Ito, Ryosuke Kainuma, Magnetic properties and electronic state for metamagnetic shape memory alloys Ni-Mn-Z (Z=Sn and In), XXIII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS, 2014 年 8 月 27 日、Cancun (Mexico)
- (3) R.Y. Umetsu, W. Ito, T. Kanomata, R. Kainuma, Magnetic properties and electronic state of NiMnSn metamagnetic shape memory alloys, Moscow International Symposium on Magnetism 2014, 2014 年 6 月 29 日、Moscow (Russia)
- (4) 丹野敦子、梅津理恵、伊東航、 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{(50-x)}\text{Co}_x$ 合金のマルテンサイト変態と磁気特性、日本金属学会 2012 年秋期大会、2012 年 9 月 17 日、愛媛大学 (愛媛県松山市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊東 航 (ITO, Wataru)

仙台高等専門学校・マテリアル環境工学科・准教授

研究者番号 : 30559852