

メタ磁性形状記憶合金 Ni(Co)MnZ (Z = In, Sn, Al)の 強磁場中磁化過程に関する研究

Magnetic properties under the high magnetic fields in metamagnetic shape memory alloys
of Ni(Co)MnZ (Z = In, Sn, Al) alloys

石田清仁¹, 貝沼亮介², 梅津理恵², 伊東航¹, 小山佳一³
¹ 東北大・工, ² 東北大・多元研, ³ 東北大・金・強磁場セ.

K. Ishida¹, R. Kainuma², R. Y. Umetsu², W. Ito¹ and K. Koyama³

¹ Department of Material Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University

² Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

³ Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

近年、当研究グループは Ni-Mn-X (X = In, Sn and Sb) 系ホイスラー合金が強磁性母相から弱磁性マルテンサイト相へ熱弾性型マルテンサイト変態を示すことを見出した [1]。特に、Ni-Mn-In 合金、ならびに Niの一部をCoで置換した Ni-Co-Mn-In 合金については、磁場印加により母相の強磁性状態が安定化することでマルテンサイト変態温度が低下し、 T_{As} (マルテンサイト相より母相への逆変態開始温度) 以下の温度にて磁場誘起逆マルテンサイト変態 (広義のメタ磁性相転移) が生じることを明らかにした [2]。さらに、 $Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{13.3}$ 合金において、磁場中冷却後に温度を保持したまま磁場を除荷した場合、本来熱力学的にマルテンサイト相が安定な温度領域であるにも関わらず、母相が凍結され、その後、そのまま無磁場中加熱をするとマルテンサイト相が誘起されるという特異な現象が見出されている [3]。

本年度は、この特異な現象の起源を明らかにするために、Co 置換量を変化させた Ni-Co-Mn-In ホイスラー合金について強磁場中磁化測定を行い、磁場誘起逆マルテンサイト変態平衡磁場の温度依存性を詳細に調べ、熱力学的考察を行うことにより変態エントロピー量に関する考察を行った。

2. 実験方法

$Ni_{47.5}Co_{2.5}Mn_{35.5}In_{14.5}$ 多結晶試料はアルゴンガス雰囲気中にて高周波誘導溶解法により作製した。得られた試料を所定の大きさに調整した後、石英管に真空封入し、1173 K にて24 時間溶体化熱処理を施したあと氷水中にクエンチした。さらに、酸化皮

膜を除去した後、673 Kで24時間の規則化熱処理を施した。磁化測定はQuantum Design 社製SQUID磁力計、ならびに強磁場超伝導材料研究センター内の18T-SMを用いた引き抜き法により行った。

3. 実験結果

図1に $Ni_{47.5}Co_{2.5}Mn_{35.5}In_{14.5}$ 合金の0.05, 1, 3, 5 Tの各磁場中における熱磁化曲線を示す。0.05 T の熱磁化曲線の冷却過程において、210 K付近で磁化の値が急激に低下している。これは、母相からマルテンサイト相への変態に伴う変化であり、図中の○印はマルテンサイト変態開始温度(T_{Ms})を示す。また、 T_{Ms} は印加磁場の大きさに比例して低下しており、5 Tの磁場を印加したところ、マルテンサイト変態に起因する大きな磁化の変化は観測されなかった。これは、磁場印加により母相の強磁性相が安定化され

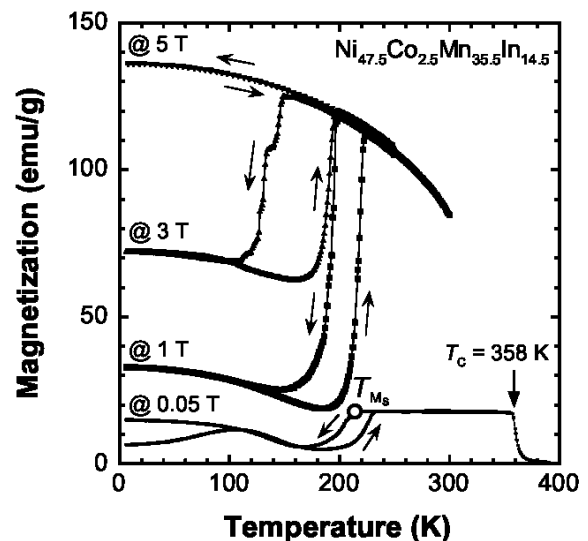
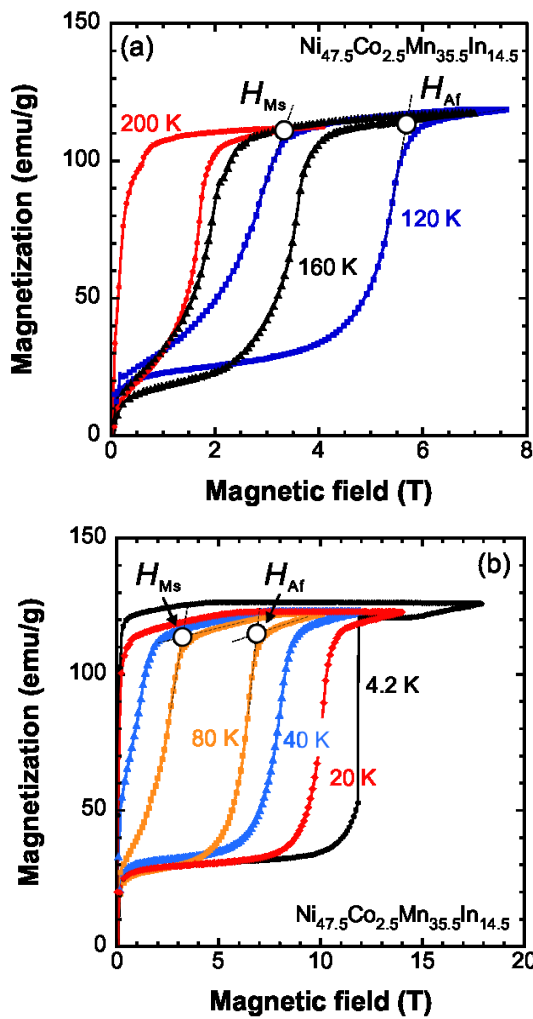


Fig. 1 Thermomagnetization curves of the $Ni_{47.5}Co_{2.5}Mn_{35.5}In_{14.5}$ alloy in the magnetic fields of 0.05, 1, 3 and 5 T.



Figs. 2 Magnetization (M - H) curves measured at several temperatures of the $\text{Ni}_{47.5}\text{Co}_{2.5}\text{Mn}_{35.5}\text{In}_{14.5}$ alloy. (a) M - H curves at 120, 160 and 200 K, and (b) M - H curves at 4.2, 20, 40 and 80 K.

た為であると考えられる。

図 2 (a) および (b) に、種々の温度における $\text{Ni}_{47.5}\text{Co}_{2.5}\text{Mn}_{35.5}\text{In}_{14.5}$ 合金の磁化曲線を示す。それぞれの磁化曲線において磁場誘起変態に伴う磁化の大きな変化が観測された (メタ磁性転移)。逆変態終了磁場 H_{Af} ならびにマルテンサイト変態開始磁場 H_{Ms} は、図の様に、点線の交点 (○) として定義した。200 K から 120 K の温度領域 (a) では温度低下にともない変態磁場が増大している。およそ 100 K 以下の温度領域 (b) では温度が低下するにつれて変態磁場が増大するとともに、変態ヒステリシスも大きくなった。また、4.2 K ではバースト的に変態が生じていることが分かる。この現象は熱弾性型マルテンサイト変態としては異常な振舞いであ

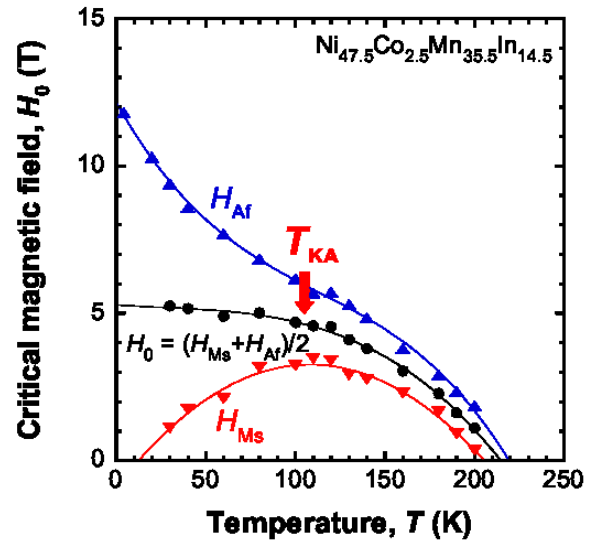


Fig. 3 Temperature dependence of the equilibrium magnetic field H_0 obtained by the M - H curves. H_0 is defined as $H_0 (\bullet) = (H_{Ms} + H_{Af})/2$, H_{Ms} (\blacktriangledown) and H_{Af} (\blacktriangle) are the magnetic field in which the martensitic transformation starting and the reverse transformation finishing during the magnetic field going up and going down processes, respectively.

り、低温で晶壁面の移動度が低下したこと起因していると考えられる。

図 2 (a), (b) より得られる磁場誘起変態磁場 H_{Af} , H_{Ms} および変態平衡磁場 $H_0 (= (H_{Ms} + H_{Af})/2)$ の温度依存性を図 3 に示す。 H_0 は温度低下につれて高くなるものの、110 K 近傍より変化率が緩やかになる。クラジウス-クラペイロンの関係式より、母相とマルテンサイト相の磁化の差である ΔM がほぼ一定であると仮定するならば、変態エントロピー変化 ΔS

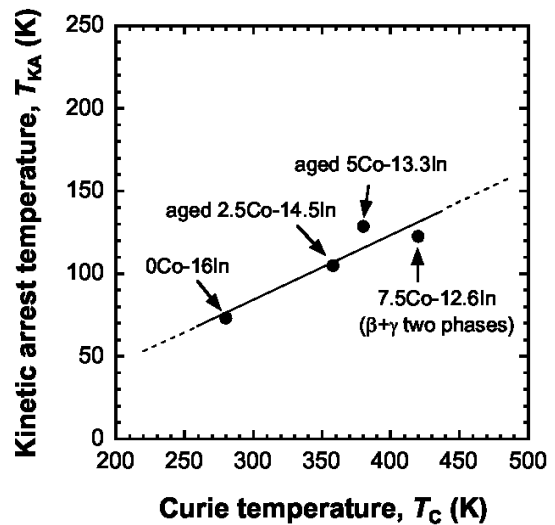


Fig. 4 Relation between the Curie temperature, T_C and the kinetic arrest temperature, T_{KA} .

は dH_0/T と比例の関係にあると言える。つまりは、図3において H_0 の傾きは変態に伴うエントロピー変化に比例し、温度低下に伴い ΔS がゼロに近づくことを意味している。この傾きがゼロになる温度(図3の矢印参照)と、図1で示した $H=3\text{ T}$ の熱磁化曲線の変態が途中で止まる温度(約110 K)はほぼ一致している。近年、我々グループはこの特異な温度を"カイネティックアレスト温度(T_{KA})"と呼び、Ni-Mn-InやCo濃度の異なるNi-Co-Mn-In、さらにはNi-Co-Mn-Sn、Ni-Co-Mn-Gaなどの様々な合金系で同様の現象を報告している [3-6]。

図4にNi(Co)MnIn合金におけるキュリー温度とカイネティックアレスト温度の関係を示す。この図より、キュリー温度の上昇に伴い、カイネティックアレスト温度も比例して上昇していることが判る。これは、キュリー温度、つまりは母相強磁性相の自由エネルギーに及ぼす磁氣的寄与の大きさがカイネティックアレスト温度と密接に関連していることを示唆する結果である。これらの現象の根本的理解には、マルテンサイト相の自由エネルギーに及ぼす磁氣的寄与も合わせて包括的に議論することが必要となってくる。

今後は、Ni-Co-Mn- X' ($X' = \text{Sn, Al, Ga}$)等の様々な合金系においても、強磁場中における磁化挙動を系統的に調べる予定である。

参考文献

- [1] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida and K. Oikawa, Appl. Phys. Lett., **85** (2004) 4358.
- [2] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata and K. Ishida, Nature, **439** (2006) 957.
- [3] W. Ito, K. Ito, R.Y. Umetsu, and R. Kainuma, K. Koyama Kazuo Watanabe A. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida and T. Kanomata, Appl. Phys. Lett., **92** (2008) 021908.
- [4] R.Y. Umetsu, W. Ito, K. Ito, K. Koyama, A. Fujita, K. Oikawa, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma and K. Ishida, Scripta. Mater., **60** (2009) 25.
- [5] X. Xu, W. Ito, R.Y. Umetsu, R. Kainuma and K. Ishida, Appl. Phys. Lett., **95** (2009) 181905.
- [6] X. Xu, W. Ito, R.Y. Umetsu, K. Koyama, R. Kainuma and K. Ishida, Mater. Trans., **51** (2010) 469.