

Ni-Mn-X(X = In, Sn)基メタ磁性形状記憶合金の基礎物性調査 Investigations of the fundamental physical properties for Ni-Mn-X (X = In, Sn) based metamagnetic shape memory 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されて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]。

本年度は Ni-Co-Mn-Sn 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臨界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。また、アメリカ・テキサスA&M大学・カラマングループとの共同研究により、一軸圧力セルを作製し、Ni-Co-Mn-In単結晶試料について圧縮応力を付加した状態で磁化測定を行い、マルテンサイト変態臨界磁場の圧力効果も調べた。

2. 実験方法

$Ni_{37}Co_{11}Mn_{42.5}Sn_{9.5}$ 多結晶試料はアルゴンガス雰囲気中にて高周波溶解法により作製した。得られた試料を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。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 (a) は $Ni_{37}Co_{11}Mn_{42.5}Sn_{9.5}$ 合金の 0.05, 5 T の磁場中における熱磁化曲線を示す。0.05 T の熱磁化曲線から、この試料のマルテンサイト逆変態終了温度(T_{Af})が約 229 K であることが判る。なお、5 T の磁場印加により T_{Af} は 162 K まで約 67 K 低下し、室温まで温度を加熱した後の磁場中冷却過程では、低温までマルテンサイト変態は観測されなかった。磁場印加により、母相の強磁性相が安定化された為であると考えられる。

クラシウス-クラペイロンの関係式 (1) より

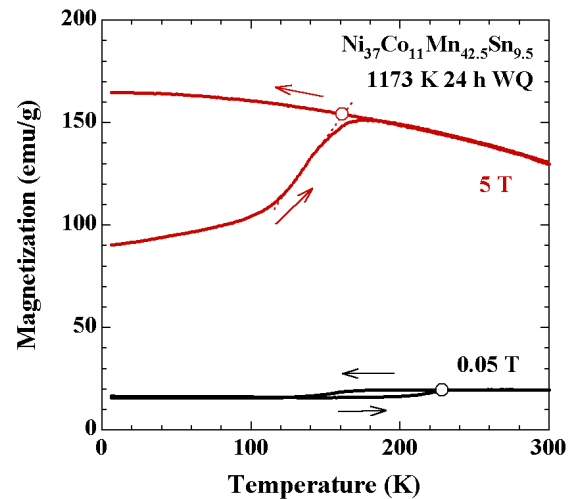


Fig. 1 (a) Thermomagnitization curves of the $Ni_{37}Co_{11}Mn_{42.5}Sn_{9.5}$ alloy in the magnetic fields of 0.05 and 5 T.

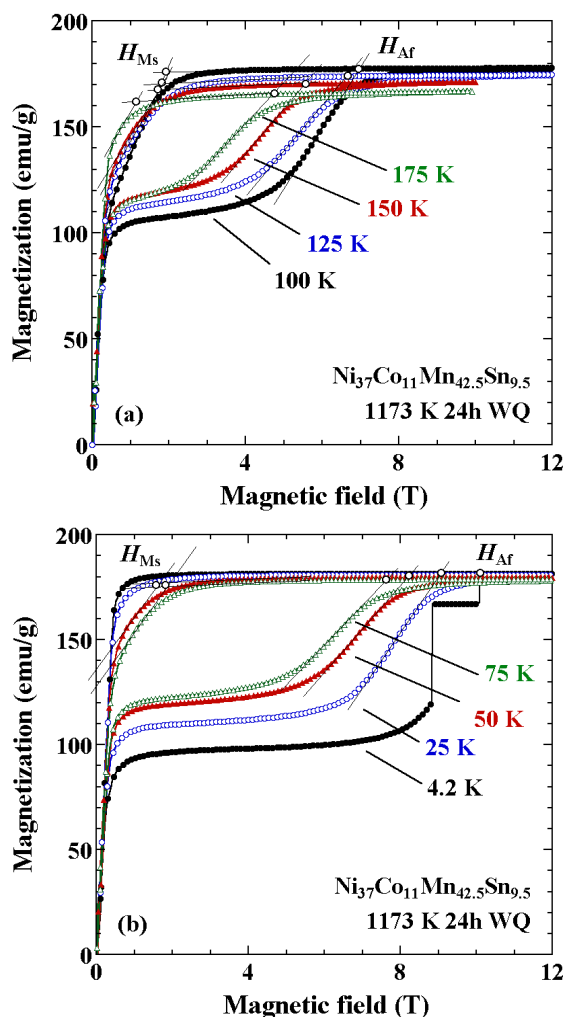
マルテンサイト変態に伴う変態エントロピー量 ΔS は印加した磁場 (ΔH) とマルテンサイト変態温度のシフト量 ΔT より(2)式で与えられる。

$$\frac{dH}{dT} = -\frac{\Delta S}{\Delta M} \quad (1)$$

$$\Delta S \approx -\left(\frac{\Delta M}{\Delta T}\right)\Delta H, \quad (2)$$

この関係式(2)より $Ni_{37}Co_{11}Mn_{42.5}Sn_{9.5}$ マルテンサイト変態に伴う ΔS は約 5.60 J/K·kg と求められる。以前に、我々が DSC 測定から得た変態エントロピー量、約 6.35 J/K·kg と対応する[3]。

図 2 (a) および (b) は種々の温度における $Ni_{37}Co_{11}Mn_{42.5}Sn_{9.5}$ 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逆変態に伴う磁化の大きな変化が観測される。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} を図中の○で示す。175 K から 100 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。75 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、変態ヒステレシスも大きく

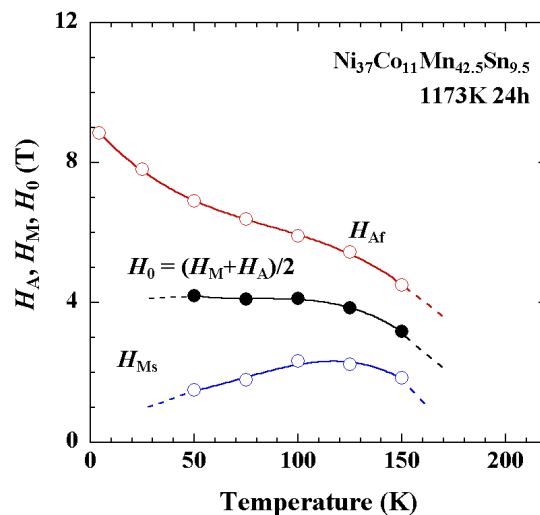


Figs. 2 Magnetization (M - H) curves measured at several temperatures of the $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{11}\text{Mn}_{42.5}\text{Sn}_{9.5}$ alloy. (a) M - H curves at 100, 125, 150 and 175 K, and (b) M - H curves at 4.2, 25, 50 and 75 K.

なり、また、4.2 K で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り、低温で晶壁面の移動度が低下したことに起因していると考えられる。

図2 (a), (b)より得られる逆マルテンサイト変態誘起磁場 H_{Af} , H_{Ms} および変態臨界磁場 $H_0 = (H_{Ms} + H_{Af})/2$ 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。クラシウス-クラペイロンの関係式より、 ΔM がほぼ一定であると仮定するならば、 ΔS は dH_0/dT 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 が零に近づくことを意味している。このような現象は今までも Ni-Co-Mn-In や Ni-Mn-In 合金で報告している [4,5]。

NiCoMnIn、NiMnIn 合金では $dH_0/dT = \text{一定} (\Delta S \approx 0)$ になる温度はそれぞれ約 150 K, 80 K と合金によって異なる。母相強磁性相の自由エネルギーの磁氣的寄与が磁場によりどれだけ安定化するかと考えれば、その温度は母相強磁性相のキュリー温度および磁化等と密接に関連していると予測されるが、今後、様々な合金系においてこれらの挙動を系統的に調べる必要がある。



Figs. 3 Temperature dependence of the equilibrium magnetic field H_0 obtained by the M - H curves. H_0 is defined as $H_0 = (H_{Ms} + H_{Af})/2$, H_{Ms} and H_{Af} 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.

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] 伊藤恒平、卒業論文 (2007年) 東北大学。
- [4] 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.
- [5] R. Y. Umetsu, W. Ito, K. Ito, K. Koyama, A. Fujita, K. Oikawa, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma and K. Ishida, Scripta. Materialia, **60** (2009) 25.