

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 in the Ni-Mn-X (X = In, Sn) 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、X = In において Ni の一部をCoで置換した Ni-Co-Mn-In 合金は 7 T の磁場印加によりマルテンサイト変態温度が約 30 K も低下すること、 A_s (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、さらに磁場印加により形状記憶効果を示すことを明らかにした [2]。

昨年度の共同利用では、この Ni-Co-Mn-In 合金について 18 T の磁場中における磁氣的・電氣的性質の変化ならびに 5 T 磁場中粉末X線回折測定より磁場誘起逆マルテンサイト変態にともなう結晶構造の変化等を調べてきた。その結果、(1) マルテンサイト相と母相状態とでは電気抵抗率が大きくことなり、磁場誘起逆マルテンサイト変態に伴い約-80%もの磁気抵抗変化率を示すこと、(2) マルテンサイト変態温度は磁場印加に伴い急激に低下し、変態ヒステリシスが増大すること、(3) クラシウス-クラペイロンの熱力学的関係より導出される変態エントロピー変化は 150 K 以下でほぼ 0 となり、マルテンサイト相と母相との共存状態が実在することを明らかにした [3]。

本年度は Ni-Mn-In 三元系ホイスラー合金を中心に強磁場中磁化測定を行い、マルテンサイト変態温度の磁場依存性ならびに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に関する考察を行った。

2. 実験方法

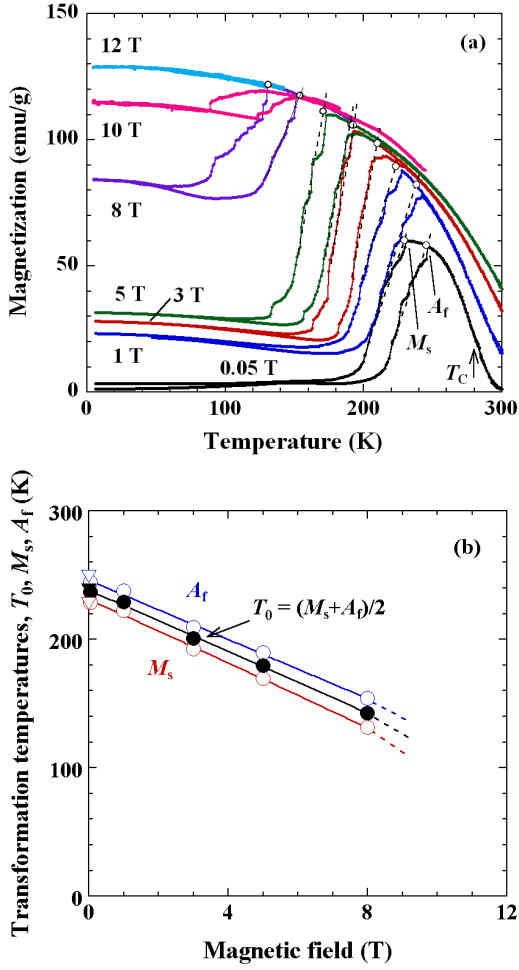
Ni₅₀Mn₃₄In₁₆試料のインゴットはアーク溶解により作製した。得られた試料を石英管に真空封入し、1173 K にて24 時間溶体化熱処理を施したあと、氷水中にクエンチした。マルテンサイト変態温度は示差走査熱量測定装置 (DSC) を用いて調べた。磁化測定はQuantum Design 社製SQUID磁力計、PPMSによる引き抜き法ならびに強磁場超伝導材料研究センター内の18T-SMを用いた引き抜き法により行った。

3. 実験結果

図 1 (a) に Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ 合金の種々の磁場中における ($H = 0.05, 1, 3, 5, 8, 12$ T) 熱磁化曲線を示す。0.05T の熱磁化曲線から、この試料のマルテンサイト変態温度が約 260 K であることが判り、これは以前の DSC 測定の結果と一致する [4]。なお、キュリー温度は約 280 K である。マルテンサイト変態開始温度 (M_s) および逆変態終了温度 (A_f) を図中の ○ で示す。図より、磁場印加に伴いこれらの変態温度が低下していることが判る。8 T と 10 T の磁場中においてマルテンサイト変態は明かに 100 K 近傍で停止しており、12 T ではマルテンサイト変態挙動は低温まで観測されない。この場合、低温での磁化の値は約 130 emu/g にも達することが判った。図 1 (b) は M_s および A_f の磁場依存性を示す。ここで、変態臨界温度 T_0 を $T_0 = (M_s + A_f)/2$ と定義する。クラシウス-クラペイロンの関係式 (1) より磁場印加 (ΔH) に伴うマルテンサイト変態温度のシフト量 ΔT は (2) 式で与えられる。

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

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



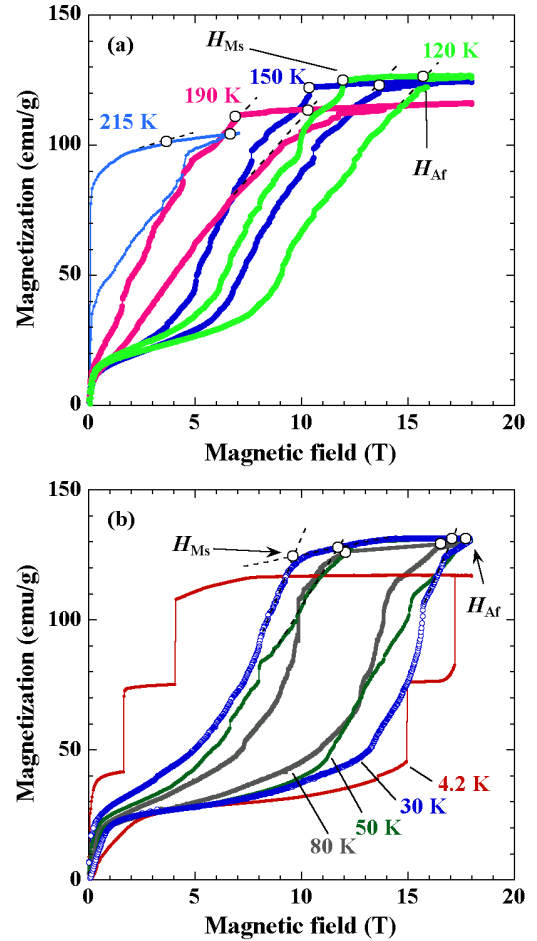
Figs. 1 (a) Thermomagnetization curves in the magnetic fields of 0.05, 1, 3, 5, 8, 10, and 12 T of the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ alloy. (b) Martensite transformation temperature T_0 ($T_0 = (M_s + A_f)/2$), M_s and M_f as a function of the magnetic field. Here, M_s and M_f are the martensitic transformation starting and the reverse transformation finishing temperatures, respectively.

ここで、 ΔM と ΔS はそれぞれマルテンサイト相と母相との磁化およびエントロピーの変化量を示す。以前の DSC 測定より ΔS は約 6.64 J/K·kg であると報告されており[4]、さらに式 (2) と図 1 (a) の熱磁化曲線より、 $\Delta H = 5$ T の場合の ΔT は 60 K と見積もられる。これは、実測値である $\Delta T_{5T} = 57$ K とよく一致する。

図2 (a) および (b) は種々の温度における磁化曲線を示す。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。215 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、変態ヒステレシスはほぼ一定である。一方、

80 K 以下の温度領域 (b) では温度が低下するにつれて変態ヒステレシスは増加し、さらには、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。

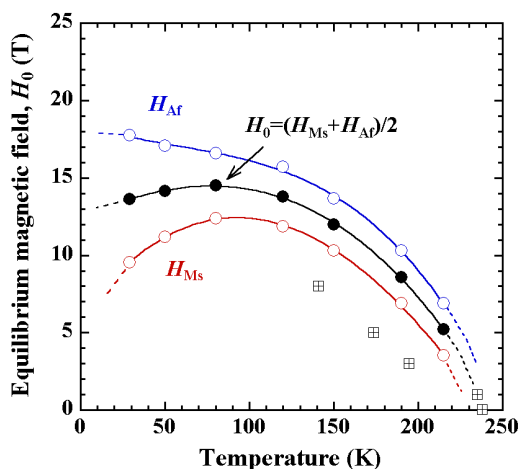
図2 (a), (b)より得られる逆マルテンサイト変態誘起磁場 H_{Af} , H_{Ms} および変態臨界磁場 $H_0 (= (H_{Ms} + H_{Af})/2)$ の温度依存性を図3 に示す。図中の T_0 (図1 (a) の各磁場中における熱磁化曲線より得られた変態臨界温度である。 H_0 は温度低下につれて高くなるものの 100 K 近傍より変化率が緩やかになる。クラシウスークラペイロンの関係式によれば、今回のように ΔM がほぼ一定であるならば、 ΔS は dH_0/dT と比例の関係にあると言える。つまりは、図3において H_0 の傾きは変態に伴うエントロピー変化に比例し、温度低下に伴い ΔS が零に近づくこと



Figs. 2 Magnetization (M - H) curves measured at several temperatures of the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ alloy. (a) M - H curves at 120, 150 and 190 K, and (b) M - H curves at 4.2, 30, 50 and 80 K.

を意味している。過冷をともなう熱弾性型マルテンサイト変態では、マルテンサイト相と母相とのギブスエネルギーの差は $\Delta G \approx \Delta S \cdot \Delta T$ 、と表わされる。強磁場中熱磁化曲線に示されるように、8 T, 10 T の磁場中で変態が 100 K 付近で停止し、ついには 12 T でマルテンサイト変態が低温まで観測されなかったのは、磁場印加により強磁性である母相が安定化されて変態エネルギー変化がほぼ零になりマルテンサイト変態の駆動力が過冷では得られなくなったことによる。このような現象は昨年度に報告を行った Ni-Co-Mn-In 合金でも観測されたが [3]、 $\Delta S \approx 0$ を示す温度が両者では異なる。Ni-Co-Mn-In 合金の場合、約 150 K で $\Delta S \approx 0$ となったのは、Co 置換により母相のキュリー温度が高くなり、母相強磁性の安定性が増したことに因ると考えられる。

なお、磁化曲線から得られる変態臨界磁場 H_0 と熱磁化曲線から得られる変態臨界温度 T_0 (図3 図) は一致していない。この原因は不明であり、今後、さらに詳細な研究が必要である。



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.

4. まとめ

メタ磁性強磁性形状記憶合金のうちのひとつである $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ 合金のマルテンサイト変態温度の磁場依存性ならびに強磁場中磁化曲線を調べる目的で強磁場超伝導材料研究センター内に設置されている 18 T-SM マグネットを用いて磁化測定を行った。得られた結果を以下に示す。

(1) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ 合金のマルテンサイト変態温度は磁場印加に伴い低下し、5 T の磁場中では約 57 K 低下することが判った。この値は DSC 測定から得られる変態エントロピー変化とクラシウス・クラペイロンの関係式より得られる変態温度のシフト量とほぼ対応する。

(2) 215 K から 120 K の温度領域では磁場誘起逆マルテンサイト変態に伴うヒステシスはほとんど変化しないのに対し、100 K 以下では温度低下に伴いヒステシスが增大し、4.2 K ではバースト的に変態を生じることが判った。

(3) 12 T の磁場印加により母相強磁性が安定化し、低温までマルテンサイト変態を生じないことが判明した。100 K 以下で変態エントロピー変化 ΔS がほぼ 0 となり、マルテンサイト変態の駆動力が過冷によつては得られないことに因る。

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] W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma, Y. Sutou and K. Oikawa, K. Ishida, Metall. Mater. Trans. A, **38** (2007) 759.