

# 磁場誘起巨大歪みを示す強磁性形状記憶合金の開発

—その現状と課題—

Development of Ferromagnetic Shape Memory Alloys with Large Strain Induced by Magnetic Field

大阪大学 大学院工学研究科  
 マテリアル科学専攻 教授  
 豊橋技術科学大学  
 生産システム工学系 助教授

掛下知行 Tomoyuki Kakeshita  
 土谷浩一 Koichi Tsuchiya

産業総合技術研究所  
 東北センター  
 基礎素材研究部門  
 主任研究員

及川勝成 Katsunari Oikawa

## 1 はじめに

形状記憶合金は熱弾性型マルテンサイト変態（以下、M変態と略す）に起因する形状記憶効果、超弾性といったユニークな特性を示す。この形状記憶合金が磁石の性質を併せ持つなら、温度・応力の他に外部磁場によるM変態誘起や、マルテンサイト相（以下、M相と略す）の双晶（バリエント）配列制御が可能になり、新しい機能材料としての可能性が広がる。

M相双晶配列に与える磁場の影響について調べたのはMutoらによるFe-Pd合金に関する研究が最初であろう<sup>1)</sup>。その後UllakkoらはNi-Mn-Ga合金M相で0.15%の磁場誘起歪みを観測し<sup>2)</sup>、これが磁場による双晶変形（Fig. 1）によって生じるとするモデルを提案した。この歪みは通常の磁気弾性型磁歪の100倍の大きさでありTerfenol-D<sup>3)</sup>と呼ばれる希土類系超磁歪材料が示す値と同程度である。その為、強磁性形状記憶合金が新しい磁気アクチュエータ材料として注目される事になった。Ni-Mn-Ga合金については最近の研究で最大9%の磁場誘起歪みが観測されている<sup>4)</sup>。本稿では強磁性形状記憶合金の研究開発の現状と課題についてNi-Mn-Ga系、Fe-Pt系、Co-Ni-Al系合金の相変態とM相における磁場誘起歪みを中心に解説する。

## 2 Ni-Mn-Ga系強磁性形状記憶合金

この合金はL2<sub>1</sub>構造を有するホイスラー化合物の一種で化学量論組成（Ni<sub>2</sub>MnGa）では202 Kで正方晶へM変態する<sup>5)</sup>。Fig. 2にこの合金の各種相変態温度の組成依存性を示す<sup>6)</sup>。ここで、横軸は合金の価電子濃度（*e/a*）を表わしており、*e/a* = 7.5がホイスラー組成（Ni<sub>2</sub>MnGa）に対応する。M変態温度（*M\**）は組成に非常に敏感で*e/a*と共に大きく上昇す

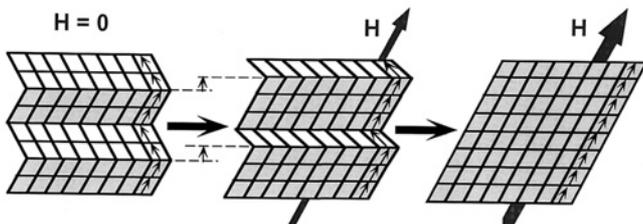


Fig. 1 Schematic illustration of mechanism of magnetically-induced giant strain by twin boundary motion.

るが、キュリー温度（*T<sub>c</sub>*）はそれほど組成によらない。*M\**と*T<sub>c</sub>*は*e/a* = 7.65 ~ 7.70で非常に接近している。*T<sub>i</sub>*は母相の格子軟化と磁気弾性相互作用に起因すると考えられる中間相変態温度である<sup>6,7)</sup>。M相の結晶構造はホイスラー組成付近では長周期変調構造を伴った正方晶（*c/a* < 1, 10 M構造）であるが<sup>7)</sup>、価電子濃度が増加すると正方晶（*c/a* > 1）、斜方晶や10 M, 14 M等の変調構造が現れることが知られている。Ni-Mn-Ga合金多結晶の磁歪の温度依存性をFig. 3に示した<sup>8)</sup>。磁歪は*M\**直下で最も大きく温度が低下すると減少する。これはM相の双晶境界の易動度が低下するためであろう。多結晶試料では磁場除去時に歪みの回復が見られたが、単結晶を用いた場合は歪みの回復は殆ど起こらない<sup>4)</sup>。

## 3 Fe-Pt系強磁性形状記憶合金

Ptを25at%含むFe-Pt合金は、約1100K以上の温度から室温に焼き入れると不規則A1型構造をとるが、1100K以下の温度で時効するとL1<sub>2</sub>型構造へと規則化する。規則・不規則いずれの状態においても、*T<sub>c</sub>*以下でインバー効果を示し、規則度の上昇と共に*T<sub>c</sub>*は上昇する<sup>9-10)</sup>。これに対して、M変態温度は規則度の上昇に伴い降下する<sup>11)</sup>。このM変態挙動は規則度の上昇に伴いバースト型から熱弾性型へと変化する。特に、規則度が高いFe<sub>3</sub>Ptは正方晶のL6<sub>0</sub>型構造へとM

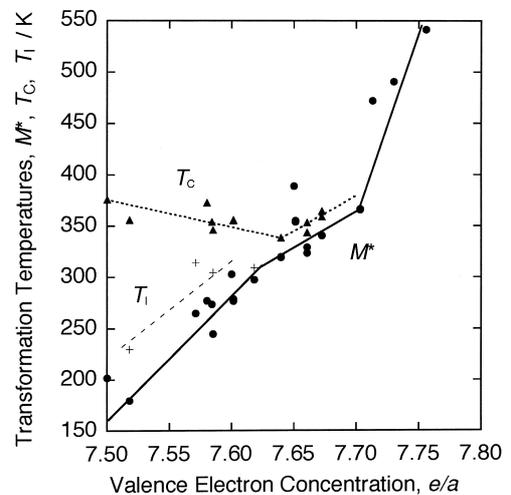


Fig. 2 Transformation temperatures as a function of valence electron concentration (*e/a*) in Ni-Mn-Ga alloys<sup>6)</sup>.

*M\**: martensitic transformation temperature, *T<sub>c</sub>*: Curie temperature, *T<sub>i</sub>*: intermediate phase transformation.

変態し、その様式は2次変態に近くなる<sup>12)</sup>。掛下らはFe<sub>3</sub>Ptのf.c.t.M相において、磁場による双晶変形に伴い巨大歪みがあることを最初に見出した<sup>13)</sup>。以下にこの結果を述べる。

浮遊帯域溶融法により育成後、規則化処理を施したFe<sub>3</sub>Pt合金単結晶のM変態温度は85 Kであった。X線回折により求めた母相(300K)の格子定数は $a_{300K}=0.3731$  nmであり、その値はインバー効果のため、温度低下に伴い大きくなる。M相は正方晶であり、軸比 $c/a$ は温度低下に伴い小さくなる。14 Kにおける格子定数は $a_{14K}=0.3820$  nm,  $c_{14K}=0.3608$  nm ( $c/a=0.945$ )である。また、M相の磁化容易軸は $c$ 軸である。

最初に試料を室温から4.2Kまで無磁場で冷却し、M変態をさせた。300 Kから4.2 Kまで冷却する間の[001]<sub>P</sub>方向(Pは母相を示す)への全歪量は0.5%となった。4.2 Kにおいて、 $c$ 軸が[001]<sub>P</sub>方向を向いた双晶の割合( $f_{c//H}$ )を求めると約30%となる(もし、3種類の双晶が等量生成するならば、この値は33%である)。

引き続き、[001]<sub>P</sub>方向に磁場を印加して[001]<sub>P</sub>方向の歪みを測定した結果をFig. 4の曲線Aに示す。試料は0.3 MA/mの磁場で収縮を始め、3.2 MA/mの磁場では歪みはほぼ飽和している。飽和値(2.3%)と格子定数より、3.2 MA/mの磁場下における $f_{c//H}$ の値を求めると、約70%となる。すなわち、磁場印加前の $f_{c//H}$ が30%であったから、40%増加したことになる。興味深いことに、磁場を除去する際には曲線Bに示すように0.6%もの歪みが回復する。通常の磁歪の値は $10^{-6}$ から $10^{-4}$ 程度であることを考慮すると、この回復もまた双晶変形によるものであるといえる。この回復に伴い $f_{c//H}$ は70%から60%に減少する。次に極性を反転させて磁場誘起歪を再度測定した。その結果、曲線C、Dに示すように、試料は磁場印加の際に約0.6%収縮し、磁場除去の際にこの歪みは回復した。極性を再度反転して磁場

印加歪みを測定しても、曲線E、Fに示すように、同様の結果が観察された。このように約0.6%という回復可能な磁場による歪みの値は、Terfenol-Dにおける磁歪<sup>3)</sup>の約3倍であり、非常に大きい。0.6%もの回復可能な歪が発生することより磁的に加えたエネルギーが弾性エネルギーとして試料に蓄えられていると考えられるが、なぜこのような性質が現れるかについては明らかではない。なお、Fe-Pd強磁性形状記憶合金の磁場誘起歪みについては、文献<sup>14,15)</sup>を参照して頂きたい。

## 4 Co-Ni-Al系強磁性形状記憶合金

この合金系は、 $\beta$ 相(B2構造)から $\beta'$ 相(L1<sub>0</sub>構造)へと熱弾性型M変態することが既に知られていたが<sup>16)</sup>、最近、強磁性状態でM変態する領域が明らかとなり、新しい強磁性形状記憶合金系として提案された<sup>17)</sup>。Fig. 5は30 at%Al等濃度による $\beta$ 単相領域の縦断面状態図を示している。Co濃度の増加により、M変態開始温度( $M_s$ )は低下し $T_c$ は高くなる。 $M_s$ 、 $T_c$ の関係から状態図は3つの組成領域に分類される。Type Iは、 $M_s$ よりも $T_c$ の方が高く、強磁性状態でM変態する。Type IIは、 $M_s$ が母相である $\beta$ 側の $T_c$ の外挿線より高く、M相である $\beta'$ 側からの $T_c$ の外挿線より低い領域で、常磁性 $\beta$ 相から強磁性 $\beta'$ 相にM変態する。M変態に伴い磁気変態も生じるため、磁化-温度曲線が特異な挙動を示すことが報告されている<sup>17)</sup>。Type IIIは、 $T_c$ よりも $M_s$ が高く、M変態時には常磁性状態である。Co-Ni-Al系 $\beta$ 基強磁性形状記憶合金の特徴は熱間および冷間での加工性である。 $\beta$ 単相合金の場合はNi<sub>2</sub>MnGa合金と同様に非常に脆く加工は困難である。しかし強磁性形状記憶合金となる $\beta$ 相の組成は1373-1573 Kにおける3元系等温断面状態図上で延性のある $\gamma$ 相(fcc構造)との2相領域境界近傍にあり、これを利用して合金組成および熱処理温度を制御し $\gamma$ 相を10%程度析出させると、延性が著しく改善され熱間および冷間加工

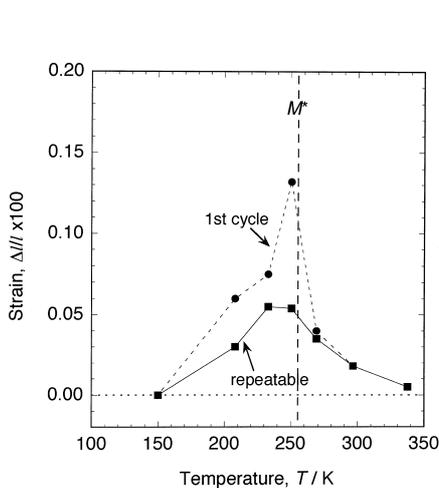


Fig. 3 Temperature dependence of magnetic-field-induced strain in Ni-23.1at% -24.6at% Ga alloy polycrystal<sup>8)</sup>.

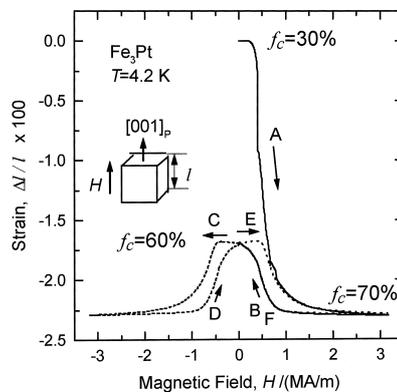


Fig. 4 Magnetic-field-induced strain of Fe<sub>3</sub>Pt at 4.2 K. After cooling down to 4.2 K without magnetic field, a magnetic field is applied parallel to the [001]<sub>P</sub> direction, and the strain is measured in this direction. The marks “A” through “F” indicate the sequence of the experiment.

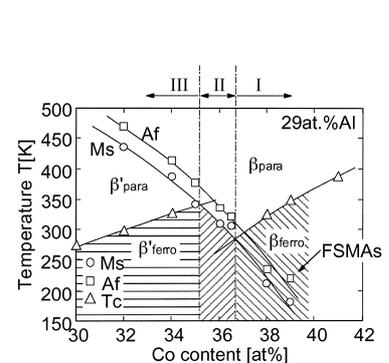


Fig. 5 Composition dependence of Curie temperature ( $T_c$ ), martensitic transformation start temperature ( $M_s$ ) and reverse transformation finish temperature ( $A_f$ ) in Ni<sub>71-x</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>29</sub>  $\beta$ -single phase alloys after homogenization for 2 hours at 1623 K followed by ice-water quench<sup>20)</sup>.

も可能となる。また、 $\beta$ 相の組成を制御することにより  $M_s$  および  $T_c$  を 120 K から 420 K まで変化させることが可能である。

最近、Morito ら<sup>18)</sup> は  $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$  単結晶試料について磁気誘起巨大歪みを含めた磁気物性を明らかにした。M相の磁気異方性エネルギーは、 $K_u = 3.9 \times 10^5 \text{ (J/m}^3\text{)}$  であり、 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  の M 相と同等の値である<sup>19)</sup>。Fig.6 に M 相に磁場を加えた時に生じる歪みを示した<sup>18)</sup>。磁場を印加すると約 0.8 MA/m で最大 0.06% の歪みを生じるが、更に磁場強度を強くすると歪み量は減少する方向に向かう。磁場を減ざると、ほぼ元の長さに戻復する。この様に磁場誘起歪みが極大値をもつことについては、磁場による双晶変形機構と密接に関連すると考えられるが、その詳細は不明である。

この Co-Ni-Al 系合金の他にも、Co-Ni-Ga<sup>20,21)</sup>、Ni-Fe-Al<sup>22)</sup>、Ni-Fe-Ga 系<sup>23,24)</sup> の  $\beta$  相においても強磁性状態で熱弾性型の M 変態を示す合金が最近見出された。いずれの合金の  $\beta$  相も組成と熱処理等を工夫することにより延性を改善した ( $\beta + \gamma$ ) 2 相強磁性形状記憶合金とすることが可能である。

## 5 終わりに

以上、代表的な強磁性形状合金について、その M 変態挙動・磁場誘起歪みを中心に述べてきた。磁場によるバリエーション変換機構には回復歪みの原因等、不明な点が多く残されている。この機構は磁化過程の一種と見なす事ができ、その詳細は歪の結晶方位・温度依存性、双晶易動度の評価、磁区構造の解明等の詳細な実験と共に、マイクロ磁気学的なモデルを構築することで明らかにする必要がある。

一方で Ni-Mn-Ga 合金単結晶を用いた磁気アクチュエータが既に数機種販売されている<sup>25)</sup>。強磁性形状記憶合金を用いた磁気アクチュエータは大変位が発生可能な点は魅力的であるが、出力が弱いという短所がある。この点を克服するには結晶磁気異方性エネルギーがより高く、双晶易動度の高い材料を開発する必要がある。

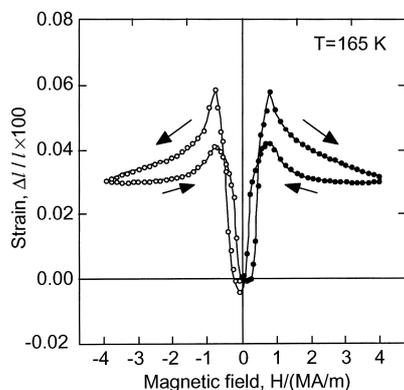


Fig. 6 Magnetic-field-induced strain ( $\Delta L/L$ ) of  $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$  single crystal at 165 K. Strain was measured in the direction parallel to the applied magnetic field. The arrows indicate the direction of field change<sup>21)</sup>.

## 参考文献

- 1) S. Muto, R. Oshima and F. E. Fujita : Scripta Metall., 21 (1987), 465.
- 2) K. Ullakko, J. K. Huang, V. V. Kokorin and R. C. O'Handley : Scrip. Metall., 36 (1997), 1133.
- 3) A. E. Clark, J. P. Teter and O. D. McMaster : J. Appl. Phys., 63 (1988), 3910.
- 4) A. Sozinov, A. A. Likachev, N. Lanska and K. Ullakko : Appl. Phys. Lett., 80 (2002), 1746.
- 5) P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town and M. S. Peak : Philos. Mag., 49B (1984), 295.
- 6) K. Tsuchiya, A. Tsutsumi, H. Nakayama, S. Ishida, H. Ohtsuka and M. Umemoto : J. Phys., to be published.
- 7) K. Tsuchiya, H. Nakamura, H. Nakayama, S. Ishida, H. Ohtsuka and M. Umemoto : J. Phys. IV France, 11 (2001), 263.
- 8) K. Tsuchiya, A. Ohashi, D. Ohtoyo, H. Nakayama, M. Umemoto and P. McCormick : Mater. Trans. JIM, 41 (2000), 938.
- 9) T. Sasaki and S. Chikazumi : J. Phys. Soc. Jpn., 46 (1979), 1732.
- 10) K. Sumiyama, M. Shiga and Y. Nakamura : Phys. Stat. Sol., A76 (1983), 747.
- 11) M. Umemoto and C. M. Wayman : Metall. Trans., A9 (1978), 891.
- 12) S. Muto, R. Oshima and F. E. Fujita, Metall. Trans., A19 (1988), 2723.
- 13) T. Kakeshita, T. Takeuchi, T. Fukuda, M. Tsujiguchi, T. Saburi, R. Oshima, S. Muto : Appl. Phys. Lett., 77 (2000), 1502.
- 14) R. D. James and M. Wuttig : Phil. Mag., 77 (1998), 1273.
- 15) J. Koeda, Y. Nakamura, T. Fukuda, T. Kakeshita, T. Takeuchi and K. Kishio : Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 26 (2001) 1, 215.
- 16) R. Kainuma, M. Ise, C. C. Jia, H. Ohtani, and K. Ishida : Intermetallics, 4 (1996), S151.
- 17) K. Oikawa, L. Wulff, T. Iijima, F. Gejima, T. Ohmori, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, and K. Ishida : Appl. Phys. Lett., 79 (2001), 3290.
- 18) H. Morito, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Oikawa : Appl. Phys. Lett., 81 (2002), 1657.
- 19) R. Tickle and R. D. James : J. Magn. Magn. Mater., 195 (1999), 627.
- 20) K. Oikawa, T. Ota, F. Gejima, T. Ohmori, R. Kainuma, and K. Ishida : Mater. Trans., 42 (2001), 2472.
- 21) M. Wuttig, J. Li, and C. Craciunescu : Scri. Mater., 44 (2001), 2393.
- 22) K. Oikawa, T. Ota, T. Ohmori, R. Kainuma, and K. Ishida : to be published.
- 23) K. Oikawa, T. Ota, Y. Sutou, T. Ohmori, R. Kainuma, and K. Ishida : Mater. Trans., 43 (2002), 2360.
- 24) K. Oikawa, T. Ota, T. Ohmori, Y. Tanaka, H. Morito, A. Fujita, R. Kainuma, K. Fukamichi, and K. Ishida : Appl. Phys. Lett., in press.
- 25) Adaptamat 社ホームページ, <http://www.adaptamat.com/>

(2002年12月11日受付)