

Co 基ホイスラー合金における マルテンサイト変態

~リエントラント挙動による新しい形状記憶効果~

1. はじめに

形状記憶効果は熱弾性型マルテンサイト変態(M変態)が 現れる一部の合金系において出現する.冷却によって生成し たマルテンサイト相(M相)に外力を加え,兄弟晶の再配列 によって変形した状態で熱を加えると,M変態の逆変態に 伴い形状回復が起きる.すなわち,逆変態は加熱過程で起き るため,一方向形状記憶効果も加熱時に得られる.最近,著 者らはこれらと異なる挙動を Co-Cr-Ga-Si 系の Co 基ホイ スラー合金で見出した.本稿ではこの現象について,最近我 々が行った実験結果およびその熱力学的解析を紹介する.

Co₂MnSn⁽¹⁾等を代表とする Co 基ホイスラー合金は片側の スピンバンドが金属的でありながら,もう片側のスピンバン ドが絶縁体的であることから,ハーフメタルと呼ばれ,スピ ントロニクスの分野で盛んに研究が行われている.著者らの 研究グループでは,高いキュリー温度と相安定性を示すホイ スラー合金の探索を行ってきた⁽²⁾.その様なハーフメタルホ イスラー合金である Co₂CrGa⁽³⁾において,Ga を Si に置換 した Co₂Cr(Ga,Si)系について基礎研究を行ったところ,非 化学量論組成の合金において偶然 M 変態を見出した.

2. リエントラント挙動を示すマルテンサイト変態

図1に Co_{51.7}Cr_{26.3}Ga₁₁Si₁₁(Co51.7)合金の熱磁化測定の結 果を示す⁽⁴⁾. Co51.7合金では 600 K 以上の高温域において 許 晶*

通常の M 変態が生じるが, M 相をさらに低温まで冷却する と,200 K 以下において大きなヒステリシスを伴う強磁性相 への一次相転移が現れる.Co-Cr-Ga-Si 合金も属するホイ スラー合金においては Cu-Mn-Al⁽⁵⁾, Ni-Mn-Z(Z=Ga, In, Sn, Sb)⁽⁶⁾⁽⁷⁾, Fe-Mn-Ga⁽⁸⁾⁽⁹⁾, Co-Nb-Sn⁽¹⁰⁾等,様々な合金 系において M 変態が報告されており,そのうち,Ni-Mn-Ga⁽¹¹⁾や Fe-Ni-Ga⁽¹²⁾合金においては M 相から別の構造を 持つ M 相への二段 M 変態も報告されている.このように, 本合金でも 100 K 以上の熱変態ヒステリシスを示すことや 室温以下の低温で出現していることで,当初は二段 M 変態 が起きていると考えた.そこで,本合金で起きている二段変 態の正体を明らかにするため,透過型電子顕微鏡(TEM)に よるその場観察を行った.

図2(a)-(c)にその結果を示す.室温付近においては図2 (b)で示すように多くの双晶欠陥を含む典型的なマルテンサ イト組織が得られている.図2(b)のその場観察用試料では M相の面欠陥に対し晶帯軸入射となっていないが,他の試 料を用いて室温におけるTEM観察および粉末X線回折測 定を行い,M相がD022正方晶規則構造を示すことと矛盾の ない結果が得られた⁽⁴⁾.図2(c)で示すように77Kまで温度 を下げると,部分的にではあるが,欠陥を含まない組織が得 られた.この部分に対して結晶構造を確認するとbcc構造 の[110]方向からの電子回折図形が確認された.また,111 と002規則反射が見られたため,L21構造であることが確認 できた.さらに,831Kの高温まで加熱を行うと,図2(a) のように,低温と同様に欠陥を有しない高温母相が得られ,

* 東北大学工学研究科金属フロンティア工学専攻;特任助教(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻青葉 6-6-02) Reentrant Martensitic Transformation and Novel Shape Memory Effect in Co-based Heusler Alloys; Xiao Xu(Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai) Keywords: *reentrant martensitic transformation, shape memory alloys, Co-based alloys, Heusler alloys, ferromagnetic alloys*

2016年5月20日受理[doi:10.2320/materia.55.421]



図1 Co_{51.7}Cr_{26.3}Ga₁₁Si₁₁ 合金における熱磁化測定の結果⁽⁴⁾. (b) 室温で変形した試料が (a) 液体窒素による冷却お よび (c) ライターによる加熱でそれぞれの形状記憶効果を示している.



図2 Co_{51.7}Cr_{26.3}Ga₁₁Si₁₁ 合金を用いた透過型電子顕微 鏡によるその場観察の結果⁽⁴⁾. (a) 831, (b) 419 および (c) 77 K における明視野像と制限視野電 子回折図形.

電子回折図形からも規則 bcc 構造の確認ができた. このように,本合金では高温から温度を下げることによって,母相 (bcc)→M 相(fct)→母相(bcc)のような逆戻りの変態,すなわち,リエントラント挙動を示す M 変態の出現が確認され

た.また、本合金は高温と低温2つの母相状態が現れるため、図1(b)で示す変形させたM相試料を、図1(c)に示すように通常の加熱誘起形状記憶効果に加え、図1(a)に示すように冷却誘起形状記憶効果が実現できた⁽⁴⁾.

3. リエントラント変態の出現およびその磁気相図

M 変態におけるリエントラント挙動は極めて珍しい現象 であり、その物理的起源を解明するための第一歩として、著 者らは本合金系における磁気相図の決定を試みた.

図3にCo_xCr_(78-x)Ga₁₁Si₁₁断面における磁気相図を示 す⁽¹³⁾.ここで、 T_{Ms} はM変態開始温度、 T_{Af} は逆M変態 終了温度であり、両者の平均値 $(T_{Ms} + T_{Af})/2$ を平衡温度 T_0 と仮定している.なお、リエントラント変態の変態温度はプ ライムを付けた記号で表している.図のように、Co濃度 x < 50%の組成領域では母相内の磁気相転移 (T_c) しか起こら ず、x > 53%の領域では高温で通常のM変態しかみられない が、50% < x < 53%の狭い領域だけ通常のM変態とリエン トラント変態が両方起きることが分かった.また、通常の熱 弾性型M変態を示す合金系の相図では、一般にM相と母相 の相境界がほぼ直線となるのに対して、本合金ではC字型 の相境界となった.これはFe-AlやFe-Cr等の二元系状態 図の純Fe近くに出現するyループと類似した挙動である.

ここで、純Feの相変態を改めて考えると、高温から $\delta(bcc) \rightarrow \gamma(fcc) \rightarrow \alpha(bcc)$ の変態モードを有しており、低温 α Feはリエントラント相であることが分かる. 図4に純Fe とCo51.7合金の比較を示す.両者は変態温度が大幅に異な るため、基本的に、純Feは拡散変態を示し、本合金は M 変態となる.また、本合金は規則構造を持つため、M 変態 は熱弾性型であり、加熱および冷却誘起の逆変態によりそれ ぞれの形状記憶効果が得られる.ただし、純Feと本合金は



図3 $Co_x Cr_{(78-x)} Ga_{11} Si_{11} 断面における磁気相図⁽¹³⁾.$



図4 純 Fe と Co_{51.7}Cr_{26.3}Ga₁₁Si₁₁ 合金のリエントラン ト変態挙動の比較.

かなりの類似点がある.まず,両者は同じく bcc→fcc/fct→ bcc のリエントラント変態を示し,しかも基底状態が bcc 構 造である.一般に,高温相にはエントロピー的に有利な粗な 構造が現れ,低温においてエンタルピー的に有利な密な構造 へ相転移する場合が多い.しかし,純 Fe では bcc 相に極め て安定な強磁性磁気状態が出現するため,粗な構造にもかか わらず低温 bcc 相がリエントラント変態により出現すると 考えられている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾.本合金においても bcc 相は 540 K 前 後の高いキュリー温度を有するため,リエントラント変態の 出現起源は純 Fe と類似したものであると考えられる.

4. リエントラント変態の熱力学的考察

Co-Cr-Ga-Si系合金において、リエントラント変態を生じさせる熱力学的関係を定量的に調べるため、M 変態におけるエントロピー変化(ΔS)を系統的に調査した.一般に、一次変態における ΔS を決定する方法として、比熱や熱分析

による直接法および Clausius-Clapeyron の関係等を利用した間接法が挙げられる.

母相と M 相それぞれの比熱($C_{P,P} \ge C_{P,M}$)を T_1 から T_2 までの温度範囲で測定し、

$$\Delta S = S_{\mathrm{M},T_{1}} - S_{\mathrm{P},T_{1}} + \int_{T_{1}}^{T_{2}} \frac{C_{\mathrm{P},\mathrm{M}} - C_{\mathrm{P},\mathrm{P}}}{T} \,\mathrm{d}T \qquad (1)$$

の関係式で ΔS を求めることが出来る.また, T_1 が十分低い時には $(S_{M,T_1} - S_{P,T_1})$ の値をゼロと見なすことが出来, ΔS の絶対値が求まる.一方,示差走査熱量測定法(DSC)を用いることで,潜熱(ΔH)から ΔS (= $\Delta H/T$)が求まる.詳細は割愛するが,200 K 以下では M 変態を示さない Co51.3 (母相)とリエントラント変態しない Co53.8(M相)を用いた比熱測定を2~200 K の温度範囲で行った.また,Co51.7を用いた DSC 測定により736 K における ΔS を決定した.さて,一軸応力に関する Clausius-Clapeyron の関係式は,

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\sigma}_0}{\mathrm{d}T} = -\frac{\Delta S}{\varepsilon V_{\mathrm{m}}} \tag{2}$$

で与えられる.ここで、 σ_0 , ε , V_m はそれぞれ平衡臨界応力, M 変態における歪み量およびモル体積である.本式より $d\sigma_0/dT$ を実験的に求めることで間接的に ΔS を算出するこ とが出来る.図5(a)にCo51.3単結晶合金を用いて各温度で 測定した歪み-応力線図を示す⁽⁴⁾.198~298 K の範囲で超 弾性効果が見られるが、通常の形状記憶合金の臨界応力は温 度の上昇に伴って単調に上昇するのに対し、本合金は逆の挙 動を示している.これはCo51.3合金では室温以下のリエン トラント母相が低温ほど安定化することに起因する.

以上の結果を纏め、 ΔS の温度依存性を示したのが図6で ある⁽¹³⁾. ここで、実線はCo51.3からCo53.8までの組成範 囲を持つ合金から、上述した複数の方法で得られた ΔS を参 考に、一本の曲線として近似した ΔS の温度依存性である. 図のように、ばらつきや大きなエラーバーによる誤差はある ものの、 $\Delta S (\equiv S_M - S_P)$ は高温では通常の形状記憶合金と同 様に負の値を示すが、母相のキュリー温度 T_c 以下で符号が 正に転じることが分かる.ただし、400~600 Kの温度域で は完全なM変態およびリエントラント変態が起こらず、直 接法による ΔS の決定が難しい.

ここで Co49.7単結晶合金を用いて、図3で示すように相 境界のノーズ温度である500 Kをまたいで一軸応力による 機械試験を行った⁽¹⁶⁾. 試験温度が高いため、573 Kにおい て予め低温時効処理を行った試料を用いた.図5(b)に生デ ータ、図5(c)の右辺に応力誘起変態応力の解析結果を示 す.本合金では、温度の上昇に伴い、約500 Kまではリエ ントラント母相が不安定になる傾向で臨界応力が一旦低下す るが、約500 K以上では高温母相が安定化することで臨界 応力が上昇する傾向が見られた.Co49.7の σ_0 の温度依存性 を式(2)に代入して考えると、 ε および $V_{\rm m}$ は、温度変化に よる符号の変化はありえないため、d σ_0 /dTの符号の逆転が ΔS に起因することは明白である.実際、図6に式(2)から 算出した Co49.7合金の ΔS をプロットすると、Co51.3~ Co53.8合金の ΔS と一致はしないものの、両者は 400~500



図5 (a) Co_{51.3}Cr_{26.7}Ga₁₁Si₁₁ (Co51.3)⁽⁴⁾ および(b) Co_{49.7}Cr_{28.3}Ga₁₁Si₁₁ (Co49.7)⁽¹⁶⁾単結晶合金の圧縮 試験による応力-歪み曲線.(c)両合金マルテン サイト変態の開始応力(σ_{Ms}), 逆マルテンサイト 変態終了応力(σ_{Af})および平衡応力($\sigma_{0} = (\sigma_{Ms} + \sigma_{Af})/2$)の温度依存性.

K 前後において, ΔS の符号の逆転がみられた. なお, この 不一致は時効による影響と思われる. いずれにしても, 符号 の逆転が起こる温度は母相キュリー温度直下であるため, 母 相の常磁性/強磁性磁気転移が本現象に大きく影響を及ぼし ていると言える. 母相中の磁気エントロピーを比熱から見積



図6 $Co_x Cr_{(78-x)} Ga_{11} Si_{11} (Cox) 合金のマルテンサイト 変態におけるエントロピー変化 (<math>\Delta S$)の温度依存 $\mathfrak{C}^{(13)(16)}$. T_C は母相のキュリー温度を示す.

もったところ,約3J/(mol·K)以上あることが判明した.この大きさは、 ΔS 符号の逆転を起こさせるには十分大きいと言える⁽¹³⁾.

また、図6中の実線で示す ΔS の温度依存性を用いて、 $\Delta C_{\rm P} = T \cdot d\Delta S/dT$ を算出し、

$$\Delta G = -T \left(\Delta S_0 + \int_0^T \frac{\Delta C_P}{T} dT \right) + \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_P dT \quad (3)$$

の関係式でギブスエネルギー変化 *ΔG* の温度依存性を大まか に見積もることが出来る.ここで、 ΔS_0 および ΔH_0 は、T =0Kにおけるエントロピーおよびエンタルピー変化である. $0 K において \Delta S_0 = 0 とおけるが、 \Delta H_0 は実験的に求めるこ$ とが難しい.よって、M相と母相の平衡温度で ΔG=0 が成 立することを利用し,図7に示す様に,Co51.7合金の高温 側の平衡温度 $T_{0,\text{HT}} = (T_{\text{Ms}} + T_{\text{Af}})/2$ において $\Delta G = 0$ となる ように $\Delta H_0(=\Delta G_0)$ の値を調整した. その結果, ΔG 曲線は $T_{0,LT} = 180 \text{ K}$ 前後でもう一度ゼロを横切ることが分かっ た.この温度はリエントラント変態の平衡温度を意味する. Co51.6合金の T_{0.LT} はやや高めの 295 K である. ここで, 注意していただきたいのは、図6に示す AS の温度依存性は 特定の関数でフィッティングを行うことが難しく、線の引き 方によっては図7に示す T_{0.LT} がおよそ170~260 Kの温度 範囲で変化しうる点である.従って、ASから見積もった △Gの温度依存性もあくまで大まかな傾向を示すにしか過ぎ ない.しかし,いずれにしても*ΔG*=0は必ず二回現れ,リ エントラント変態の存在を良く説明できることから、得られ た *△G* 曲線は真実の姿から大きくかけ離れてはいないものと 考えられる.

5. おわりに

本稿では Co₂Cr(Ga, Si) 系ホイスラー合金におけるマルテ ンサイト変態およびリエントラント変態に関する実験結果を 紹介した.リエントラント変態の出現に伴い,冷却誘起形状



図7 図6の実線から算出したマルテンサイト変態における自由エネルギー変化(ΔG)の温度依存性⁽¹³⁾. $T_{0,HT}$ と $T_{0,LT}$ がそれぞれマルテンサイト変態およびリエントラントマルテンサイト変態の平衡温度に対応する.

記憶効果や超弾性効果臨界応力の逆温度依存性など,珍しい 物理現象が出現し,新たな応用の可能性が期待できる.また, Co₂Cr(Ga, Si)合金における変態モードが Fe 系との類似性を 見せることから,低温域で物性調査が可能な本物質を用いた 研究より,Fe におけるリエントラント変態の本質的理解が 前進することも期待できる.

本研究は筆者が大学院生の時にスタートしたテーマであ る.遂行にあたり,東北大学工学研究科マテリアル開発系貝 沼亮介教授,大森俊洋准教授,物質・材料研究機構大沼郁雄 グループリーダーには全体にわたり研究の指導を頂きまし た.また,研究データの解析および投稿論文執筆中には東北 大学石田清仁名誉教授,東北学院大学鹿又武名誉教授,(私) 固体物理研究室片岡光生先生,東北大学金属研究所梅津理恵 准教授,長迫実助手,東北大学工学研究科大久保亮成博士 (現:株式会社東芝)よりご指導,ご助言を頂きました.ここ に謝意を表します.

文 献

- (1) J. Kübler, A. R. Williams and C. B. Sommers: Phys. Rev. B, 28 (1983), 1745–1755.
- (2)梅津理恵,大久保亮成,貝沼亮介,石田清仁:まてりあ,49
 (2010),462-470.
- (3) R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, R. Kainuma, A. Fujita, K. Fukamichi, K. Ishida and A. Sakuma: Appl. Phys. Lett., 85 (2004), 2011–2013.
- (4) X. Xu, T. Omori, M. Nagasako, A. Okubo, R. Y. Umetsu, T. Kanomata, K. Ishida and R. Kainuma: Appl. Phys. Lett., 103 (2013), 164104.

- (5) R. Kainuma, S. Takahashi and K. Ishida: Metall. Mater. Trans. A, **27** (1996), 2187–2195.
- (6) P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town and M. S. Peak: Philos. Mag. B, 49(1984), 295–310.
- (7) Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida and K. Oikawa: Appl. Phys. Lett., 85(2004), 4358– 4360.
- (8) T. Omori, K. Watanabe, R. Y. Umetsu, R. Kainuma and K. Ishida: Appl. Phys. Lett., 95 (2009), 082508.
- (9) W. Zhu, E. K. Liu, L. Feng, X. D. Tang, J. L. Chen, G. H. Wu, H. Y. Liu, F. B. Meng and H. Z. Luo: Appl. Phys. Lett., 95 (2009), 222512.
- (10) M. Terada, Y. Fujita and K. Endo: J. Phys. Soc. Jpn., 36 (1974), 620.
- (11) A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko: Appl. Phys. Lett., 80(2002), 1746–1748.
- (12) Y. Sutou, N. Kamiya, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida and K. Oikawa: Appl. Phys. Lett., 84(2004), 1275–1277.
- (13) X. Xu, M. Nagasako, M. Kataoka, R. Y. Umetsu, T. Omori, T. Kanomata and R. Kainuma: Phys. Rev. B, 91 (2015), 104434.
- (14) R. J. Weiss and K. J. Tauer: Phys. Rev., 102(1956), 1490– 1495.
- (15) R. E. Smallman and R. J. Bishop: Metals and Materials: Science, Processes, Applications, Butterworth–Heinemann Oxford, (1995).
- (16) X. Xu, T. Omori, M. Nagasako, T. Kanomata and R. Kainuma: Appl. Phys. Lett., 107 (2015), 181904.

